

# 304 不锈钢表面 Mo 合金化改性层组织结构及耐磨性研究

刘成松, 秦林, 李翠玲, 尹研, 贾亚斌, 郭丽丽

(太原理工大学 表面工程研究所, 太原 030024)

**摘要:** 目的 提高 304 不锈钢表面耐磨性能。方法 利用双辉等离子合金化技术,使 304 不锈钢表面形成 Mo 合金化渗层。分析渗层的成分分布和相结构,对比基体材料和 Mo 合金化改性层的硬度、磨痕形貌和摩擦磨损性能。结果 所制备的 Mo 合金化渗层均匀致密,厚  $9.6\text{ }\mu\text{m}$ ,主要由纯 Mo 相构成。合金化元素 Mo 在渗层中从基体表面到内部呈梯度分布,表面显微硬度值达 806HV0.05。在干摩擦条件下,Mo 合金化渗层的比磨损率仅为 304 不锈钢基体的 1/84,使材料的抗磨损性能得到明显改善。结论 双辉等离子 Mo 合金化能够有效改善 304 不锈钢的抗磨损性能。

**关键词:** 304 不锈钢; Mo 合金化; 磨损

**中图分类号:** TG174.445

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1001-3660(2014)05-0100-05

## Study on Microstructure and Wear Resistance of Mo Surface Alloying Layer on 304 Stainless Steel

LIU Cheng-song, QIN Lin, LI Cui-ling, YIN Yan, JIA Ya-bin, GUO Li-li

(Research Institute of Surface Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To improve the wear resistance performance of 304 stainless steel. **Methods** A Mo alloying layer was formed on the surface of 304 stainless steel using the double-glow plasma alloying technique. The composition distribution and phase structure of the modified layer were analyzed. The hardness, the cross-section morphology of wear scar and friction, and the wear properties of substrate and Mo alloying layer were compared, respectively. **Results** The Mo alloying layer prepared was homogeneous and compact, and the thickness of the alloying layer was about  $9.6\text{ }\mu\text{m}$ . The layer mainly consisted of Mo, and the Mo element in the alloying layer showed a gradient distribution from the surface to the underlying substrate. The average surface micro-hardness value was about 806HV0.05. Under dry friction conditions, the wear rate of 304 stainless substrate was about 84 times higher relative to that of the Mo alloying layer, leading to significantly improved wear resistance. **Conclusion** Double-glow plasma molybdenizing technique could effectively improve the anti-wear properties of the 304 stainless steel.

**KEY WORDS:** 304 stainless steel; Mo alloying; wear

收稿日期: 2014-05-01; 修订日期: 2014-06-21

Received: 2014-05-01; Revised: 2014-06-21

基金项目: 山西省回国留学人员科研经费资助项目(2013-030)

Fund: Supported by the Shanxi Research Funding Project for Returned Scholars (2013-030)

作者简介: 刘成松(1988—),男,河南邓州人,硕士生,主要研究不锈钢表面改性。

Biography: LIU Cheng-song(1988—), Male, from Dengzhou, Henan, Master student, Research focus: surface modification of stainless steel.

不锈钢具有良好的耐腐蚀性能、较高的抗拉强度、较低的屈服点、极好的塑性和韧性,被广泛应用于汽车零部件、医疗机械、海洋工程等行业<sup>[1-3]</sup>。但是其本身也存在一些不足,如表面硬度低,耐磨性差,在摩擦过程中与对偶极易产生粘着、转移并形成粘着磨损,这阻碍了其进一步应用。表面处理技术是提高材料耐磨性能最为直接有效的方法。目前,不锈钢表面处理技术主要包括离子氮化<sup>[4-5]</sup>、化学镀和热浸镀<sup>[6-7]</sup>、离子注入<sup>[8-9]</sup>、镀膜技术<sup>[10-11]</sup>、激光表面熔覆技术<sup>[12]</sup>及双辉等离子渗金属<sup>[13-15]</sup>等。其中双辉等离子渗金属技术是近年发展起来的一种表面合金化技术,由于具有合金元素选择范围大、工艺简单可控、渗入速度快、节能环保等优点,越来越引起学术界及工业界的重视。

Mo 元素具有熔点高和杨氏模量高的优点,常被用作合金元素来提高钢的延展性、韧性及耐磨性。为了提高 304 不锈钢的表面硬度和耐磨性能,文中利用双辉等离子渗金属技术对 304 不锈钢进行等离子 Mo 合金化,分析了表面 Mo 合金化改性层的成分及结构组成,重点研究了 Mo 合金化渗层的摩擦磨损性能。

1 等离子渗 Mo

所用 304 不锈钢的化学成分见表 1。试样尺寸为  $\phi 20\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ ,经去离子水清洗、水砂纸磨光(从 360#到 1500#)、抛光、丙酮清洗、热风吹干后,进行双辉等离子渗 Mo。源极为纯度 99.95% 的钨靶,尺寸为  $\phi 80\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ 。

表 1 304 不锈钢成分

Tab.1 Chemical composition of 304 stainless steel

元素	Cr	Ni	Mn	Si
质量分数/%	18.33	8.49	1.08	0.54
元素	C	S	P	Fe
质量分数/%	0.066	0.009	0.024	余量

采用自制 LS-450 型双层辉光等离子渗金属炉进行离子渗 Mo,用 WDL-31 型光电测温仪测温。首先,将渗金属炉抽真空至 8 Pa 以下,然后通入氩气,打开阴极电源,对试样进行预溅射,当阴极电压升高到 370 V 左右时,304 试样开始起辉放电,高能氩离子的轰击使试样温度不断升高并去除试样表面氧化层。当试样温度升高至 400 ℃时,打开源极电压,此时随着源

极起辉放电,在源极(钨靶)和阴极(304 试样)之间形成了空心阴极效应,试样升温加速。待试样升温至 1000 ℃时,调整阴极和源极电压,使温度稳定在 1000 ℃进行渗 Mo,保温 1 h 后关闭阴极和源极电源,试样随炉冷却。具体工艺参数如下:渗金属温度 1000 ℃,保温时间 1 h,工作气压 35 Pa,阴-源极距离 15 mm,源极电压 650 ~ 900 V,阴极电压 300 ~ 600 V。

2 表征及结果分析

2.1 合金层的结构特征

2.1.1 截面分析

用 Nano SEM 430 型扫描电子显微镜观察 Mo 合金化改性层的截面组织形貌,如图 1 所示。可见 304 不锈钢试样经双辉等离子 Mo 合金化后,表面形成了一层均匀、致密且与基体结合良好的合金化改性层,渗层厚约 9.6  $\mu\text{m}$ 。

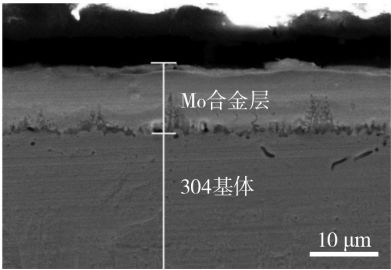


图 1 Mo 合金化改性层的截面组织形貌  
Fig.1 Microstructure of the cross-section of Mo alloying layer

2.1.2 成分及相结构分析

用 Spectro GDA750 辉光放电光谱成分分析仪(GDOES)分析 Mo 改性合金层沿层深的成分分布,结果如图 2 所示。在预溅射过程中,试样表面承受大量高能氩离子轰击,表层和次表层产生大量的空位缺陷,降低了扩散所需要的能量,从而更加有利于原子扩散。Mo 元素与 Fe 元素的原子半径接近,Mo 原子在基体中不断置换 Fe 原子并以固溶体的方式存在。在双辉等离子渗 Mo 过程中,源极中溅射出来的 Mo 原子不断被阴极表面吸收,吸附的 Mo 原子快速占据试样表面离子轰击所产生的空位,且不断向内部扩散,形成了 Mo 元素含量由表及里逐渐降低而呈梯度分布的改性层。这种梯度分布的改性层与基体具有较高的结合强度。Mo 元素在基体表面的质量分数最高达 82%,而后逐渐下降;而基体元素 Fe 在最表面的质量分数仅为 12%,其成分分布曲线与 Mo 元素的变

化趋势相反。Cr 元素在 2.5 ~ 5.0  $\mu\text{m}$  处形成一个富集区,原因可能是:在 304 不锈钢离子合金化过程中,基体内部的 Cr 原子不断向表面扩散,与此同时 Mo 原子不断向基体内部扩散,使 Mo 合金化渗层越来越厚,已经形成的 Mo 合金层对 Cr 原子向外扩散有阻碍作用,使得向外扩散的 Cr 原子在基体表面下某一区域形成一个富集区。

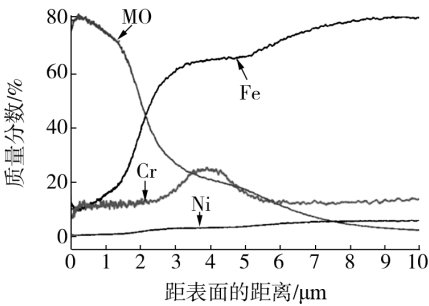


图 2 表面 Mo 合金化渗层的元素成分分布  
Fig. 2 Composition distribution of elements in the Mo alloying layer

用 DX-2700 型 X 射线衍射仪分析 Mo 合金化改性层的相结构,使用 Cu K $\alpha$  靶,结果如图 3 所示。Mo 合金层主要由 Mo 原子在 Fe 原子中的固溶体组成。

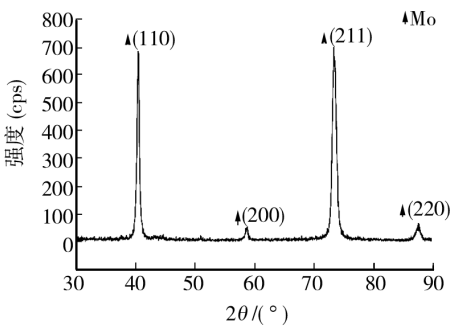


图 3 Mo 合金化改性层的 XRD 图谱  
Fig. 3 XRD profile of the Mo alloying layer

2.2 显微硬度

用 LECO M-400-H1 型显微硬度仪测 304 不锈钢基体和 Mo 合金化试样的表面显微硬度。测试表明,基体的平均显微硬度为 224HV0.05; Mo 合金化试样表面的平均显微硬度为 806HV0.05,是基体的 3.6 倍。Mo 合金化试样表面硬度显著提高可能源于固溶强化机制。在等离子 Mo 合金化过程中,Mo 原子不断扩散进入 304 不锈钢基体,置换基体内部的 Fe 原子形成置换固溶体,造成 Fe 的晶格发生了畸变,使位错的滑移难以进行。

2.3 摩擦磨损性能

摩擦磨损实验在 MFT-R4000 往复式摩擦磨损试验机上进行,条件如下:配副为  $\phi 5\text{ mm}$  的 GCr15 球,载荷 5 N,频率 2 Hz,往复距离 5 mm,实验温度 20  $^{\circ}\text{C}$ ,相对湿度 RH=65%。磨损实验装置如图 4 所示。实验时,GCr15 球在垂直方向对试样施加恒定压力  $P$ ,试样相对于小球(固定)在水平方向上作往复运动,试样受到的摩擦力  $f$  由计算机实时监测。

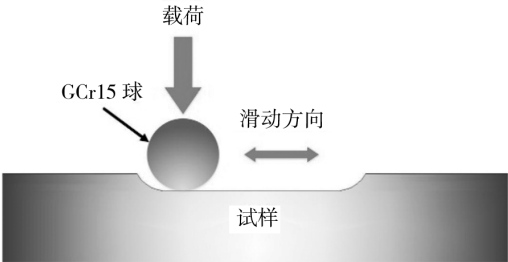


图 4 往复摩擦磨损试验原理简图  
Fig. 4 Sketch map of friction and wear test in reciprocating sliding

图 5 为干摩擦条件下,304 不锈钢基体和 Mo 合金化试样分别与 GCr15 小球对磨 30 m 的摩擦系数-滑动行程关系曲线。往复磨损试验表明,304 不锈钢基体的摩擦系数为 0.32 ~ 0.49,Mo 合金化试样的摩擦系数为 0.45 ~ 0.54。304 不锈钢基体的摩擦系数在跑合阶段线性增大到 0.35,随后在 0.35 上下浮动;当滑动距离超过 18 m 时,又逐渐上升,最后稳定在 0.45 左右。Mo 合金化试样的摩擦系数直接上升到 0.5,而后缓慢下滑至 0.47 左右,随着滑动距离的增加,最后稳定在 0.5 左右。

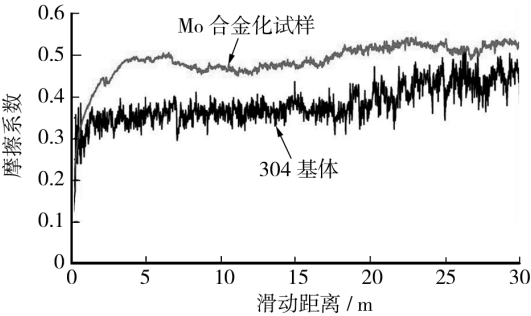


图 5 试样的摩擦系数-滑动距离关系曲线  
Fig. 5 Curves of friction coefficient vs. sliding distance for samples

从图 5 可以看出,虽然 304 不锈钢基体的摩擦系数比 Mo 合金化试样稍低,但是其摩擦系数的变化幅度较大(0.32 ~ 0.49),而 Mo 合金化试样的变化幅度较小(0.45 ~ 0.54)。主要原因是:当 304 不锈钢基体

与 GCr15 小球发生相对滑动时,硬度较低的 304 不锈钢基体与摩擦副的接触面积随着对磨时间的延长而不断增大,发生了局部塑性变形,从而导致 304 不锈钢基体与摩擦副 GCr15 球产生了很强的粘着,使得滑动的阻力增加;随着相对滑动的继续进行,塑性变形区域内的粘着点被剪断,粘着-剪断反复出现,使摩擦系数曲线呈现出变化幅度较大的连续波动状。而 Mo 合金化试样表面硬度较高,抗粘着性增强,渗层屈服强度的提高有效地减小了接触应变,提高了磨损抗力,使摩擦系数曲线的变化幅度较小。但是在等离子合金化过程中,离子轰击使合金化试样表面粗糙度增加,使得 Mo 合金化试样的摩擦系数比 304 不锈钢基体稍高。

用 WIVS 白光干涉三维轮廓仪测 304 不锈钢基体和 Mo 合金化试样的磨痕截面轮廓,如图 6 所示。可以看出,基体磨痕最大深度约为 15.6 μm,而表面 Mo 合金化后磨痕最大深度仅为 0.95 μm。基体和合金化试样的磨痕宽度分别为 0.801,0.156 mm。磨痕宽度和深度都大幅减小,说明 304 不锈钢合金化后耐磨性提高。

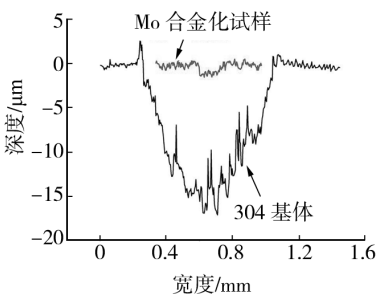


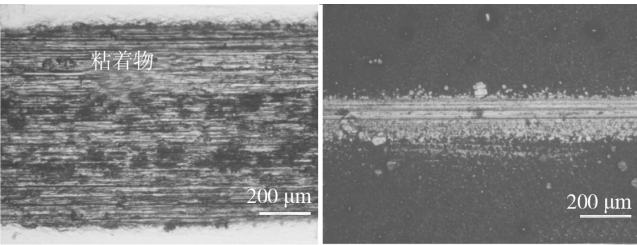
图 6 试样的磨痕截面轮廓

Fig. 6 Cross-section profiles of wear track of samples

根据公式计算 304 不锈钢基体和 Mo 合金化试样与 GCr15 球对磨 30 m 的比磨损率: $K=V_v/(PS)$  ( $K$  为比磨损率,  $V_v$  为磨损体积,  $P$  为法向载荷,  $S$  为滑动距离)。算得 304 不锈钢基体和 Mo 合金化渗层的比磨损率分别为  $27.8\times10^{-5}$ ,  $0.33\times10^{-5}$  mm<sup>3</sup>/(N·m), 后者是前者的 1/84。虽然 304 不锈钢试样双辉等离子渗 Mo 后的摩擦系数稍有升高,但其比磨损率下降了近 2 个数量级,表现出了极其优异的抗磨特性。

用 Zeiss Axiovert 25CA 光学显微镜观察 304 不锈钢基体和 Mo 合金化试样滑动摩擦 30 m 后的磨痕形貌。如图 7a 所示,基体磨痕较宽且存在大量明显的犁沟,因犁削、撕裂而产生了严重的塑性流变,磨损很严重,表面附着有 GCr15 小球的粘着物,其主要磨损

机制为磨粒磨损和粘着磨损。如图 7b 所示,渗 Mo 处理改性层硬度较高,高能氩离子轰击使试样表面凹凸不平,渗层表面的突起对 GCr15 摩擦副有切削作用,磨痕有少量的犁沟,无明显的塑性流变和粘着等迹象,表面比较平整,磨痕宽度明显变窄,体现出了微切削磨损的特征。



a 304 不锈钢基体                      b Mo 合金化渗层

图 7 试样往复滑动 30 m 的磨损形貌

Fig. 7 Wear scar of samples after reciprocating sliding for 30 m

3 结论

- 1) 304 不锈钢表面经双辉等离子渗 Mo 处理后,形成了均匀、连续、致密且成分呈梯度分布的合金化渗层。渗层厚度为 9.6 μm,主要由纯 Mo 相组成,与基体呈冶金结合,显微硬度是基体的 3.6 倍。
- 2) 在往复磨损实验条件下,合金化渗层的比磨损率仅为基体的 1/84,表现出极其优异的抗磨损性能。渗层硬度高,并与基体呈冶金结合,是 Mo 合金化试样耐磨性能提高的主要原因。
- 3) 干摩擦条件下,304 基体的磨损机制主要是粘着磨损和磨粒磨损,合金化渗 Mo 层的磨损机制为微切削磨损。

参考文献

[1] 吴恒,侯晓薇,李超,等. 316L 不锈钢在淡化海水中的耐腐蚀性能研究[J]. 装备环境工程,2013,10(6):14—18.  
WU Heng, HOU Xiao-wei, LI Chao, et al. Corrosion Behavior of 316 Stainless Steel in Desalinate Seawater[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(6): 14—18.

[2] 郭为民,张慧霞,侯建,等. 钝化金属深海环境电偶腐蚀性能研究[J]. 装备环境工程,2012,9(6):1—4.  
GUO Wei-min, ZHANG Hui-xia, HOU Jian, et al. Study on Galvanic Corrosion Behavior of Passive Metal in Deep Sea Environment [J]. Equipment Environmental Engineering, 2012, 9(6): 1—4.

[3] 王伟伟,郭为民,张慧霞. 不锈钢深海腐蚀研究[J]. 装备环境工程,2010,7(5):79—83.

- WANG Wei-wei, GUO Wei-min, ZHANG Hui-xia. Research on the Corrosion of Stainless Steel in Deep Ocean[J]. Equipment Environmental Engineering, 2010, 7(5): 79—83.
- [4] SHEN L, WANG L, WANG Y Z, et al. Plasma Nitriding of AISI 304 Austenitic Stainless Steel with Pre-shot Peening[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204: 3222—3227.
- [5] SINGH G P, ALPHONSA J, BARHAI P K, et al. Effect of Surface Roughness on the Properties of the Layer Formed on AISI 304 Stainless Steel after Plasma Nitriding[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200: 5807—5811.
- [6] 杨富国, 廖丽萍, 邓应财, 等. 不锈钢化学镀镍工艺研究[J]. 表面技术, 2011, 39(6): 84—86.
- YANG Fu-guo, LIAO Li-ping, DENG Ying-cai, et al. Study on Electroless Nickel Plating Process on Stainless Steel[J]. Surface Technology, 2011, 39(6): 84—86.
- [7] 赵霞, 党振乾, 程玲. 奥氏体不锈钢热浸镀铝层的抗氧化特性[J]. 表面技术, 2009, 38(2): 10—11.
- ZHAO Xia, DANG Zhen-qian, CHENG Ling. Oxidation Resistance of 0Cr18Ni9Ti Austenitic Stainless Steel by Hot-dip Aluminizing[J]. Surface Technology, 2009, 38(2): 10—11.
- [8] 陈康, 赵玮霖. 304 奥氏体不锈钢氮离子注入层的组织与性能研究[J]. 表面技术, 2011, 40(2): 18—20.
- CHEN Kang, ZHAO Wei-lin. Study on Organization and Performance of Nitrogen Ion Implantation Layer of 304 Austenitic Stainless Steel[J]. Surface Technology, 2011, 40(2): 18—20.
- [9] LIANG J H, WANG C S, TSAI W F, et al. Parametric Study of Nitrided AISI 304 Austenite Stainless Steel Prepared by Plasma Immersion Ion Implantation[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(15): 6638—6642.
- [10] 袁琳, 高原, 张维, 等. 负偏压对多弧离子镀 TiN 薄膜的影响[J]. 表面技术, 2012, 41(1): 20—22.
- YUAN Lin, GAO Yuan, ZHANG Wei, et al. Effect of Negative Bias Voltage on TiN Coating Deposited by MAIP[J]. Surface Technology, 2012, 41(1): 20—22.
- [11] 李新领, 周志男, 孙维连, 等. 氮气流量对 ZrN/Zr 薄膜色度特性的影响[J]. 表面技术, 2013, 42(3): 13—15.
- LI Xin-ling, ZHOU Zhi-nan, SUN Wei-lian, et al. Effect of Nitrogen Flow on the Chromaticity Properties of ZrN/Zr Thin Films[J]. Surface Technology, 2013, 42(3): 13—15.
- [12] 徐成伟, 王振全, 胡欣, 等. 1Cr17Ni2 不锈钢表面激光熔覆层的微观组织和性能研究[J]. 表面技术, 2011, 40(1): 11—13.
- XU Cheng-wei, WANG Zhen-quan, HU Xin, et al. Research on Microstructure and Property of Laser Cladding Layer on 1Cr17Ni2 Stainless Steel[J]. Surface Technology, 2011, 40(1): 11—13.
- [13] ZHANG X Y, HUANG X B, JIANG L, et al. Surface Microstructures and Antimicrobial Properties of Copper Plasma Alloyed Stainless Steel[J]. Applied Surface Science, 2011, 258: 1399—1404.
- [14] 王冰莹, 袁霄梅, 王文慧. 双层辉光等离子表面共渗 Cr-Ni-Mo-Co 工艺研究[J]. 表面技术, 2012, 41(1): 83—85.
- WANG Bing-ying, YUAN Xiao-mei, WANG Wen-hui. Double Glow Plasma Surface Metallurgy Cr-Ni-Mo-Co Technology Research[J]. Surface Technology, 2012, 41(1): 83—85.
- [15] 张翔宇, 唐宾, 范爱兰, 等. AISI304 不锈钢表面渗 Cu 层对其摩擦学行为的影响[J]. 材料热处理学报, 2011, 32(9): 136—140.
- ZHANG Xiang-yu, TANG Bin, FAN Ai-lan, et al. Tribological Behavior of AISI304 Stainless Steel after Surface Permeating Cu by Plasma Alloying Process[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2011, 32(9): 136—140.

(上接第 99 页)

- MENG Jun-sheng, WANG Zhen-ting, KUANG Li-shan, et al. Microstructure and Technology of in-situ Synthesis TiCp/Ni Composite Coatings by Argon Arc Cladding[J]. China Surface Engineering, 2009, 22(1): 33—36.
- [18] 黄永俊, 曾晓雁. 激光感应复合熔覆的界面形态及其作用[J]. 材料热处理学报, 2009, 30(2): 178—182.
- HUANG Yong-jun, ZENG Xiao-yan. The Morphology and Action of Interface in Laser and Induction Hybrid Cladding[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2009, 30(2): 178—182.