中温时效对 17-4PH 不锈钢液体氮化后组织性能的影响

王佳薇，王均，鲜广，李明星，范洪远

（四川大学，成都 610065）

摘 要：目的 研究低温盐浴氮化 17-4PH 不锈钢经中温时效处理后氮化层组织性能的变化情况。**方法** 采用光学显微镜（OM）分析氮化层的厚度和显微组织，利用 X 射线衍射仪（XRD）检测渗氮层的相组成，利用显微硬度计测定渗层的硬度，利用冲刷腐蚀实验评价渗层的耐腐蚀性能。**结果** 17-4PH 不锈钢氮化后在 425~475 ℃时效保温处理，其渗层厚度随时效时间的延长而增加。时效处理使渗层中 N 原子的浓度发生改变，过饱和扩展奥氏体发生分解，析出与其结构同为面心立方结构的 Fe_4N、Fe_2N 和 CrN。时效温度的升高能加速扩展奥氏体的分解，促进 CrN 析出及氧化物的生成。经过渗氮时效后，渗层深度可达 27.4 μm。根据热力学公式计算出 N 原子在时效过程中的扩散激活能为 216.2 kJ/mol，表面显微硬度在初期显著升高，达到了近 1150HV0.1，随后逐渐降低。在 475 ℃、50 d 的时效条件下，冲刷腐蚀中的失重率达到最大值 30.3 mg/(h·dm^2)。**结论** 不锈钢氮化后在一定的温度和时间内时效处理会达到最大表面硬度，在随后的保温过程中硬度开始下降。时效处理后 17-4PH 不锈钢的耐冲刷腐蚀性能下降。

关键词： 17-4PH 不锈钢；低温液体氮化；时效；显微硬度；激活能；冲刷腐蚀性能

中图分类号： TG156 **文献标识码：** A **文章编号：** 1001-3660(2016)07-0017-05

DOI： 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.07.003

Effect of Mid-temperature Aging on the Microstructure and Properties of 17-4PH Stainless Steel after Liquid Nitriding

WANG Jia-wei, WANG Jun, XIAN Guang, LI Ming-xing, FAN Hong-yuan

(Sichuan University, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT: Objective To study the change of the microstructures and properties of 17-4PH stainless steel after low temperature salt bath nitriding treatment and mid-temperature aging treatment. **Methods** The thickness and microstructure of the nitriding layer were analyzed using optical microscope (OM) , the phase composition of the nitriding layer was determined by X-ray diffractometer (XRD), the hardness of the nitriding layer was measured by microhardness tester, and the corrosion resistance of the nitriding layer was evaluated by erosion-corrosion experiment. **Results** The thickness of the nitriding layer in-

收稿日期：2016-03-30；修订日期：2016-06-30

Received：2016-03-30；**Revised**：2016-06-30

基金项目：国家自然科学基金（51471112）

Fund：Supported by the National Natural Science Foundation of China (51471112)

作者简介：王佳薇（1992—），女，硕士研究生，主要研究方向为表面热处理。

Biography：WANG Jia-wei (1992—), Female, Master graduate student, Research focus: surface heat treatment.

通讯作者：王均（1978—），男，博士，教授，主要研究方向为再制造工程。

Corresponding author：WANG Jun (1978—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: remanufacturing.

creased with the extension of aging time. The change of nitrogen concentration in nitriding layer during the aging treatment reduced Gibbs free energy. This led to decomposition of expanded supersaturated austeinite into Fe_4N with face-centred cubic structure. When it went up to a certain concentration, some Fe_2N precipitated out. The decomposition rate of expanded austeinite increased with rising temperature. Then, extension of aging time and rise of aging temperature promoted CrN to separate out. The depth of the nitrided layer was increased to 27.4 μm; The active energy of nitrogen-atoms in 17-4PH stainless steel was 216.2 kJ/mol as calculated form Thermodynamics formula; The surface microhardness significantly increased to nearly 1150HV0.1, and then gradually reduced; The erosion-corrosion mass loss rate of 17-4PH stainless steel reached its maximum value of 30.3 mg/(h · dm^2) after 50 days of 475 ℃ aging treatment. **Conclusion** 17-4PH stainless steel after nitriding could reach its maximum surface hardness after aging treatment at 425~475 ℃ for some time. Then, with the increasing aging time, its surface hardness and erosion-corrosion resistant performance reduced.

KEY WORDS: 17-4PH stainless steel; low-temperature liquid nitriding; aging treatment; microhardness; activation energy; erosion-corrosion performance

17-4PH 不锈钢（0Cr17Ni4Cu4Nb）是一种典型的马氏体型沉淀硬化不锈钢，因其良好的耐蚀性能和较高的强度[1—3]，被广泛用作核电站 PWR 的阀杆等部件的结构材料。但是 17-4PH 不锈钢在长期时效保温过程中有发生热时效脆化的倾向，而稳压器顶部的安全阀杆处于高温环境（300~400 ℃），随着服役时间的增加，17-4PH 不锈钢热时效脆化损伤的倾向更严重[4—8]。虽然当前国内外对马氏体不锈钢渗氮的研究较多，但对于氮化后的马氏体不锈钢，在用于核能长期时效方面氮化层的变化研究较少[9—14]。本文模拟核电站工作环境的温度对低温液体氮化 17-4PH 不锈钢进行时效保温，探究在该工作环境下渗氮马氏体不锈钢的服役情况，并深入研究在该环境下渗氮处理后的显微组织与性能，从而进一步探索出延长 17-4PH 马氏体沉淀硬化不锈钢服役寿命的方法。

1 实验

实验材料选取广泛使用的 17-4PH 不锈钢，其化学成分（以质量分数计）为：C 0.04%，Si 0.60%，Mn 0.30%，Cr 16.39%，Ni 4.32%，Cu 3.40%，Nb 0.36%，Fe 余量。将多个 17-4PH 不锈钢试样表面去油污后洗净烘干，再磨光抛光后于 430 ℃液体氮化处理 8 h，然后在 150 ℃的电阻炉中保温 30 min，最后在 425、450、475 ℃温度下分别时效处理 7、14、30、50 d。

用 Dmax-1400 型 X 射线衍射仪（XRD）检测氮化前后不锈钢表层的物相。用日本 OLYMPUS BX61 金相显微镜观察试样截面显微组织形貌（腐蚀介质为王水试剂）。用 HV-1000 型显微硬度计测量氮化试样横截面显微硬度随渗层深度的变化。用自制的旋转式固液双相冲刷系统进行冲刷腐蚀试验，腐蚀介质为加入 100 g/L 刚玉砂的 3.5% NaCl 溶液，转速 500 r/min，攻角 90°）。

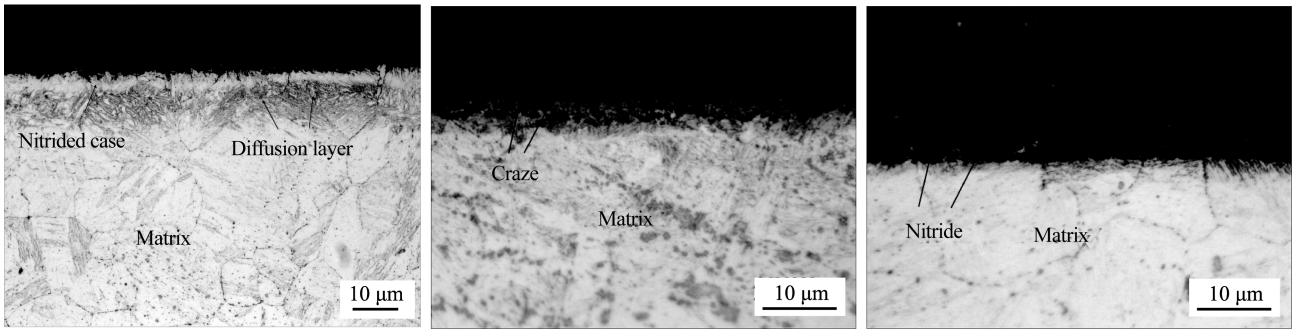
2 结果与分析

2.1 渗层显微组织与形貌

图 1 为不同温度下时效处理不同时间后在光学显微镜下观察到的显微组织金相图。从图 1a 可以看出，未时效处理的基体表面形成一条白亮的渗氮层。随后经过不同时间、不同温度的时效处理后，可以看出，渗氮层的厚度明显增大，且氮化物的析出逐渐增多，富含氮化物的氮化层外层向内扩展直至覆盖整个氮化层。时效保温处理 14 d 后（图 1b），渗层厚度显著增加，氮化层中析出大量的黑色物质覆盖整个氮化外层，形成一层疏松层，并伴随大裂纹的产生。当时效处理时间增至 30 d，氮化层逐渐分层，其中的黑色析出物几乎覆盖整个氮化层，有较多裂纹产生，并在氮化外层和内层之间出现一定断裂现象。当在 475 ℃时效 50 d 后（图 1c），氮化层出现大量裂纹，破碎断裂进一步加重，疏松层显著增加。

2.2 时效处理后的 XRD 分析

图 2 为 17-4PH 不锈钢低温氮化处理后在 475 ℃时效不同时间后的 XRD 图谱。如图 2 所示，时效处理前后所得衍射结果存在差异，说明在 475 ℃



a 未时效　　b 450 ℃，14 d　　c 475 ℃，50 d

图 1　氮化试样在不同条件时效处理后的金相组织图

Fig.1 Optical metallography of 17-4PH stainless steel after salt-bath nitriding followed by aging at various temperatures for different time: a) non-ageing, b) 450 ℃, 14 d, c) 475 ℃, 50 d

时效保温使 17-4PH 不锈钢氮化层组织发生了改变。未时效试样由扩展奥氏体（EA）和含氮马氏体（M）组成。在 475 ℃时效处理，随着时效时间的延长，扩展奥氏体衍射峰不断减弱，含氮马氏体的衍射峰逐渐增强，同时向低角度方向偏移。这可能是由于扩展奥氏体中的过饱和 N 原子在时效处理过程中扩散进入含氮马氏体，造成马氏体晶格畸变引起的。时效 14 d 时，扩展奥氏体衍射峰减弱，出现 Fe_4N 及 Fe_2N 衍射峰，说明在 475 ℃时效处理 14 d，扩展奥氏体分解析出了 Fe_4N 及 Fe_2N。时效处理较长时间（30~50 d），Fe_4N、Fe_2N 及 CrN 等氮化物析出进一步增多，氧化物含量增加。

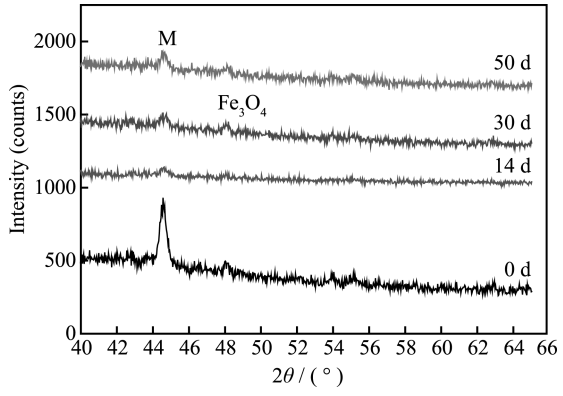


图 2　氮化试样 475 ℃时效不同时间后的 XRD 衍射图谱

Fig.2 XRD profiles of 17-4PH stainless steel after aging at 475 ℃ for different time

2.3　时效时间和温度对渗层厚度的影响

图 3 为氮化处理后的 17-4PH 不锈钢经不同温度时效后，渗层厚度与时效时间平方根的关系图。如图 3 所示，时效处理后氮化层厚度随时效时间的延长而不断增加。17-4PH 不锈钢低温液体氮化后，渗层中含有较多的过饱和氮原子，时效处理时，过饱和氮原子向不锈钢内部扩散，使氮化后形成的扩散层氮浓度上升，随着时效时间的延长，扩散层转变为氮化层，使时效后不锈钢表层的氮化层厚度增加。按照 Fick 第二定律可知厚度 d 与时效时间 t 满足：

$$d^2 \propto Dt \tag{1}$$

即 d 与 t 成抛物线关系，d 和 $t^{1/2}$ 成直线关系，其斜率反映了扩散速度。将渗层厚度对时效时间的平方根作图，渗层厚度值基本处于同一条直线上，说明氮化后的 17-4PH 不锈钢在 425~475 ℃时效处理，渗层中 N 原子的扩散符合 Fick 第二定律。由图 3 可知，随着时效温度的提高，直线斜率增大即扩散速度增大。这与文献[8]指出的提高温度能提高氮的扩散系数，可获得更厚的渗氮层的结论是一致的。

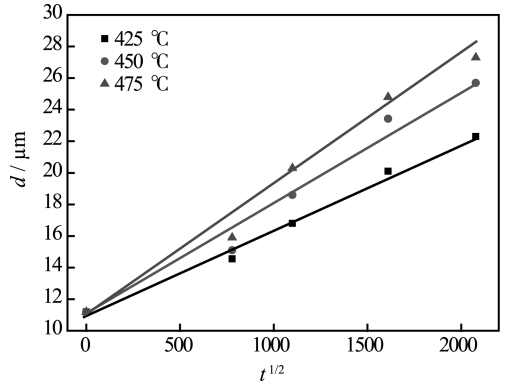


图 3　氮化试样不同温度时效后渗层厚度与时间平方根的关系图

Fig.3 Change of thickness of nitriding layer on 17-4PH stainless steel with time square root

液体渗氮中氮原子的扩散是个热激活的过程，其扩散满足：

$$\frac{\mathrm{d}\xi^2}{\mathrm{d}t} = A_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\cdot t\right) \tag{2}$$

式中：ξ 为渗层厚度；t 为氮化时间；R 为气体常数。积分后两边取对数，整理后得到：

$$\ln\xi = -\frac{1}{T}\cdot\frac{Q}{2R} + \frac{1}{2}\cdot(\ln A_0 + \ln t) \tag{3}$$

由式（3）可知，$\ln\xi$ 和 $1/T$ 成直线关系，其斜率反映扩散激活能的大小。时效处理后，对于时效时间 t=336 h，即时效 14 d，可以作出渗层厚度增量 d 的 $\ln d^2$ 和 $1/T$ 的试验曲线（见图 4），可知实验数据基本处于同一条直线上，说明时效处理过程中氮原子的扩散也是热激活的过程。由图 4 求出 17-4PH 不锈钢氮化处理后渗层中氮原子在时效过程中的扩散激活能为 216.2 kJ/mol，高于文献[9]所测氮在 AISI 304L 奥氏体不锈钢中的扩散激活能（107 kJ/mol）。其原因是由于不锈钢中含有大量的合金元素，使氮的扩散受阻，降低了氮在各相（如在 γ′和 ε）中的扩散速度，从而降低了渗速。

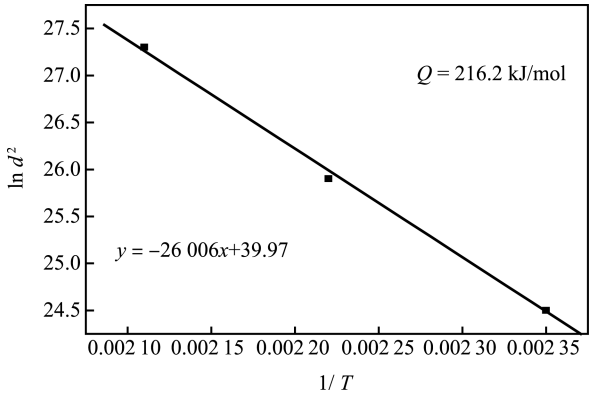


图 4 氮的扩散激活能的测定曲线

Fig.4 Calculation of diffusing activation energy of nitride

2.4 显微硬度分析

图 5 为 17-4PH 不锈钢氮化处理后在不同温度时效不同时间后的表面显微硬度。时效处理过程中，氮化层中扩展奥氏体的分解会使不锈钢的硬度下降，而氮化物硬质相的析出则起到了强化作用。随着时效时间的延长，硬度值先增大后减小。在 425 ℃时效时，时效初期（0~14 d）奥氏体分解进程较慢，氮化物的析出主要起强化作用，此阶段随时效时间的延长，氮化层硬度不断上升；当时效时间超过 14 d，奥氏体分解进程加快，析出的氮化物含量进一步增加，但长时间的时效处理会在氮化层中产生大量的氮化物，导致氮化层破碎断裂，此时硬度随着时效时间的增加而下降。时效温度升高，这种趋势提前。450 ℃和 475 ℃时效处理时，时效初期（7 d）硬度显著上升，且时效温度越高，硬度越大。此时，氮化物的析出对不锈钢主要起强化作用，高温下在不锈钢表面生成的 Fe_3O_4 对硬度的上升也有一定的贡献。当时效时间超过 7 d 后，硬度开始显著下降，且温度越高，硬度下降越快。时效温度的升高能加速奥氏体的分解，氮化物的析出增多，导致氮化层破碎断裂加重，脆性大大增加，最终导致硬度的下降。

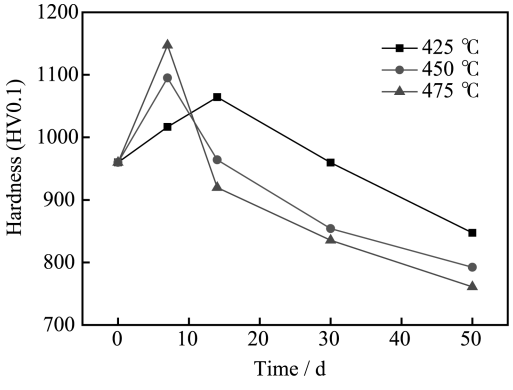


图 5　表面显微硬度随时效时间的变化

Fig.5 Change of microhardness of 17-4PH SS with different aging time

2.5 冲刷腐蚀性能

图 6 为氮化后的 17-4PH 不锈钢在时效后冲刷腐蚀质量损失与时效时间的关系图。时效处理试样的质量损失要高于未处理试样。冲刷腐蚀过程是腐蚀与机械冲刷的协同作用。时效处理后，不锈钢硬度的下降，导致其表面抗击冲刷的能力下降。而时效过程中 CrN 等氮化物的析出，使氮化层耐蚀性降低；并且时效过程中大量氮化物的析出会导致氮化层破碎断裂，并随时效时间的增加越发严重。这使得不锈钢表层脆性增加，抗击冲刷的能力下降，最终导致整个冲刷腐蚀失重率的增加。

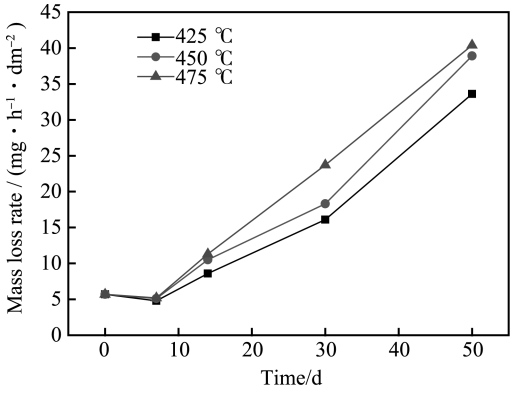


图 6　时效后冲刷腐蚀质量损失与时效时间的关系

Fig.6 Change of the mass loss of 17-4 PH SS with different aging time

时效较短时间（7~14 d），失重率增加不大。此时试样硬度升高，氮化层结构相对完整，冲蚀性能下降不大。时效较长时间（30~50 d），氮化层破碎严重，硬度下降较多，而大量氮化物的析出也使得氮化层耐蚀性降低，在砂砾的冲击和氯离子的腐蚀共同作用下，冲刷腐蚀失重率增加。

3　结论

1）时效时间和时效温度对时效后 17-4PH 不锈钢氮化层显微组织有重要影响。随时效时间的不同，氮化层组织形貌差异较大。

2）时效处理后 17-4PH 不锈钢表面硬度与时效时间及时效温度有较大关系。将 17-4PH 不锈钢氮化后在 425~475 ℃时效保温，在一定的温度和时间不锈钢会达到最大表面硬度，随后的保温过程中硬度开始下降。

3）时效处理后，17-4PH 不锈钢的耐冲刷腐蚀性能下降。时效温度的升高和时效时间的过长会使渗层布满大的裂纹，导致耐冲刷腐蚀性能下降。随时效时间的延长，耐冲蚀性能下降的幅度越大。

参考文献

[1] WANG L. Surface Modification of AISI 304 Austenitic Stainless Steel by Plasma Nitriding[J]. Applied Surface Science, 2003, 211(1—4): 308—314.

[2] FUNATANI K. Low-temperature Salt Bath Nitriding of Steels[J]. Metal Science and Heat Treatment, 2004, 46 (7/8): 277—281.

[3] LI G J, WANG J, QIAN P, et al. Influence of Salt Bath Nitrocarburizing and Post-oxidation Process on Surface Microstructure Evolution of 17-4PH Stainless Steel[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 207: 187—192.

[4] WANG J, LIN Y H, ZENG D Z, et al. Effects of the Process Parameters on the Microstructure and Properties of Nitrided 17-4PH Stainless Steel[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2012, 44(2): 414—422.

[5] 四川大学.一种用于不锈钢低温盐浴渗氮的氮化盐:中国, ZL201110184878.1[P]. 2007-07-04.
Sichuan University. A Stainless Steel Cold Salt Nitriding Salt Bath Nitriding: China, ZL201110184878.1[P].2007-07-04.

[6] 王均. 核反应堆用 17-4PH 不锈钢的性能研究[D]. 成都: 四川大学, 2007.
WANG Jun. Study on the Properties of a 17-4PH Stainless Steel Used in a Nuclear Reactor[D]. Chengdu: Sichuan University, 2007

[7] VISWANATHAN U K, NAYAR P K K, KRISHNAN R. Kinetics of Precipitation in 17-4Ph Stainless Steel[J]. Materials Science and Technology, 1989(5): 346—349.

[8] WANG J, LIN Y, LI M, et al. Effects of the Treating Time on Microstructure and Erosion Corrosion Behavior of Salt-Bath-Nitrided 17-4PH Stainless Steel[J]. Metallurgical & Materials Transactions B, 2013, 44(4):1010—1016.

[9] MENTHE E, RIE K T. Further Investigation of the Structure and Properties of Austenitic Stainless Steel after Plasma Nitriding[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 116—119: 199—204.

[10] 徐滨士, 朱绍华, 刘世参. 材料表面工程[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2005.
XU Bin-shi, ZHU Shao-hua, LIU Shi-can. Materials Surface Engineering[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2005.

[11] KIM S K, YOO J S, PRIEST J M, et al. Characteristics of Martensitic Stainless Steel Nitrided in a Low Pressure RF Plasma[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 163—164: 380—385.

[12] WANG J, ZOU H, LI C, et al. The Effect of Microstructural Evolution on Hardening Behavior of Type 17-4PH Stainless Steel in Long-term Aging at 350 ℃[J]. Materials Characterization, 2006, 57: 274.

[13] WANG L, JI S, SUN J. Effect of Nitriding Time on the Nitrided Layer of AISI 304 Austenitic Stainless Steel[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200(16):5067—5070.

[14] LIN Y, LU J, WANG L, et al. Surface Nanocrystallization by Surface Mechanical Attrition Treatment and Its Effect on Structure and Properties of Plasma Nitrided AISI 321 Stainless Steel[J]. Acta Materialia, 2006, 54(20): 5599—5605.

[15] TONG W P, TAO N R, WANG Z B, et al. Nitriding Iron at Lower Temperatures[J]. Science, 2003, 299(5607): 686—688.

[16] ERNST F, CAO Y, MICHAL G M. Carbides in Low- temperature-carburized Stainless Steels[J]. Acta Materialia, 2004, 52(6): 1469—1477.