

## 循环 N/C/O/S 离子共渗对 316Ti 钢组织及耐腐蚀性的影响

钟厉, 戴仲谋, 邵丽

(重庆交通大学 机电与汽车工程学院, 重庆 400074)

**[摘要]** 采用常规离子渗氮、循环离子渗氮、循环 N/C/O 共渗及循环 N/C/O/S 共渗四种不同工艺分别对 316Ti 不锈钢铆钉进行处理, 并对试样进行表征, 分析了循环渗氮工艺及共渗元素 C、O 和 S 对 316Ti 钢渗层组织及耐腐蚀性的影响。结果表明: 与常规离子渗氮相比, 循环渗氮的试样渗层更深, 耐腐蚀性基本不变; N/C/O 共渗中, C 和 O 元素的加入有利于提高渗层深度并抑制 CrN 的析出, 降低基体表面贫 Cr 程度, 提高处理后试样的耐腐蚀性; 共渗介质中加入 S 元素, 会降低共渗试样的耐腐蚀性。

**[关键词]** 耐腐蚀性; 不锈钢; 离子共渗; 循环渗氮

**[中图分类号]** TG156.8

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2012)03-0067-04

## Influence of Ion N/C/O/S Cycling Penetration on the Structure and Corrosion Resistance of 316Ti Steel

ZHONG Li, DAI Zhong-mou, SHAO Li

(College of Mechatronic and Automobile Engineering,  
Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China)

**[Abstract]** The 316Ti stainless steel rivets were treated respectively by four different technologies of conventional ion nitriding, cyclic ion nitriding and cyclic N/C/O penetration and cyclic N/C/O/S penetration. The samples were characterized. The influence of cyclic nitriding technologies and C, O, S penetration elements on the 316Ti steel layer structure and corrosion resistance were analyzed. The result shows that the diffusion layers of the samples cyclic nitrided are deeper and the corrosion resistance hardly be changed, compared with conventional ion nitriding; In N/C/O penetration, adding the elements of C, O were benefit for enhancing layer depth and restraining CrN precipitation, as well as decreasing the poor Cr degree of matrix surface, and improving corrosion resistance of the sample processed, S can decrease corrosion resistance of the sample processed by penetration.

**[Key words]** corrosion resistance; stainless steel; ion nitriding; cycling nitriding

316Ti 钢国标牌号为 0Cr18Ni12Mo2Ti, 是一种奥氏体不锈钢, 有良好的耐晶间腐蚀性, 广泛应用于石油、化工、轻工、食品、化肥、纺织、造纸、原子能等领域。由于 316Ti 基体硬度较低, 一般在 200HV 左右, 且奥氏体不锈钢不能通过常规热处理使其硬化, 为进一步提高 316Ti 零件的使用性能和寿命, 对其进行表面强化成为一种必然趋势。

离子渗氮作为近年来发展较快的一种低温化学热处理工艺, 具有渗速快、工件变形小、渗层质量稳定以及节能环保等优点, 特别适用于批量精密零件的表面强化处理<sup>[1-4]</sup>。但是, 离子氮化处理不锈钢零件时, 由

于氮化物的析出引起基体中铬的贫化, 致使其耐腐蚀性下降, 需采取一定辅助措施来保持其耐腐蚀性<sup>[5-6]</sup>。郭元元<sup>[7]</sup>、林义民<sup>[8]</sup>等人分别研究了氮势、处理温度等因素对不锈钢耐腐蚀性的影响。目前较为公认的方法是尽量降低处理温度和处理时间, 或者采用较低的氮势, 均可以获得较好的耐腐蚀性<sup>[9]</sup>。采用循环离子渗氮和以渗氮为主的 N/C/O/S 共渗, 可有效提高渗速, 达到相同渗层深度所需的时间更短, 温度更低, 这是处理不锈钢材料的一种新思路<sup>[10-14]</sup>。某柴油机企业现有一批 316Ti 不锈钢铆钉需采用渗氮进行表面强化, 要求在保证表面硬度和渗层深度的情况下, 尽量减小

**[收稿日期]** 2012-02-15; **[修回日期]** 2012-02-21

**[基金项目]** 重庆市自然科学基金(CSTC, 2008BB6348); 重庆市教委科学技术研究项目(KJ100424); 重庆市南岸区科技计划项目(20061023)

**[作者简介]** 钟厉(1965—), 女, 重庆人, 博士, 教授, 主要研究方向为材料表面工程。

渗氮对零件耐腐蚀性的影响。文中通过在离子渗氮过程中引入含碳、氧、硫元素的介质,并采用两段循环工艺,与常规离子渗氮工艺相比较,研究循环工艺以及各共渗元素对 316Ti 不锈钢铆钉耐腐蚀性的影响,并制定最优处理工艺。

## 1 实验

试样为成品 316Ti 不锈钢铆钉,经固溶预处理,其化学成分(以质量分数计)为:C 不高于 0.08%,Si 不高于 1.00%,Mn 不高于 2.00%,P 不高于 0.035%,S 不高于 0.030%,Ni 11.00%~14.00%,Cr 16.00%~19.00%,Mo 1.80%~2.50%,Ti  $5 \times w(C) \sim 0.70\%$ 。试样经超声波丙酮清洗,烘干后备用。

实验仪器为 LDMC-50A 型离子渗氮炉,通过在进气管路中加装一条支路及流量计实现共渗的功能。处理温度统一为 430 °C,处理总时长 6 h,进行 4 组对照实验:第 1 组为常规离子渗氮,氨气流量 1.5 L/min;第 2 组为两段循环离子渗氮,氨气流量 1.5 L/min;第 3 组为循环离子 N/C/O 共渗,共渗介质为乙醇,氨气流量 1.5 L/min,乙醇流量为 0.2 L/min;第 4 组为循环离子 N/C/O/S 共渗,共渗介质为乙醇和二硫化碳混合液,氨气流量 1.5 L/min,混合气流量 0.2 L/min。实验工艺如图 1 所示。

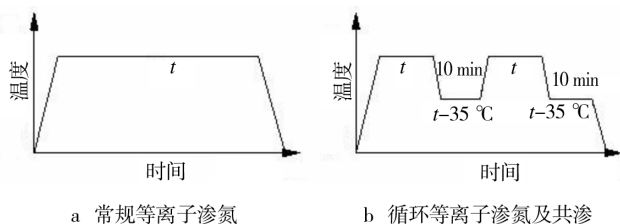


图 1 渗氮及共渗实验工艺曲线

Fig. 1 The experiment process curve of nitriding and penetration

将处理后的试样用自制夹具装夹,用砂轮打磨抛光(至少磨掉 2 mm),之后利用 HX-1000TM/LCD 型显微硬度计测渗层的硬度梯度,载荷 200 g,保载时间 15 s。根据标准金相制样流程制样,用 XJZ-6 型金相显微镜观察试样渗层的金相组织。用 LK2006A 型电化学工作站检测试样的耐腐蚀能力,初始电位 -1.2 V,终止电位 0.8 V,扫描速度 0.01 V/s,腐蚀溶液为 5% (质量分数)的 NaCl 溶液。用 S-3700N 型扫描电子显微镜(带 EDS 能谱分析)对渗层进行形貌和成分分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 渗层硬度梯度

四种工艺所得渗层的硬度分布见图 2。由图 2 可

以看出,常规离子渗氮的渗层厚度小于 0.065 mm;采用循环工艺后,渗层的厚度增加到 0.1 mm 左右,且硬度梯度明显变缓;加入共渗元素后,渗层厚度进一步增加,达到 0.12 mm 左右,两种共渗工艺所得渗层的厚度相差不大。此外,采用共渗工艺的两组试样,其最表层硬度要略高于常规渗氮及循环渗氮的试样。

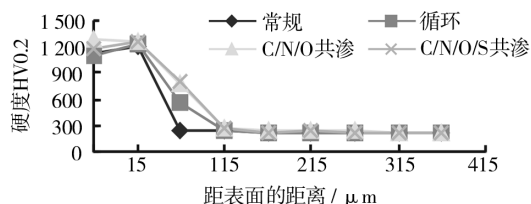


图 2 渗层硬度分布曲线

Fig. 2 The hardness distribution curve of layers

### 2.2 显微组织分析

由于采用成品试样,材料经过冷拔处理,腐蚀后呈现纵向条纹状组织。由图 3 可以看出,四种工艺所得试样的组织都是由白亮层、扩散层和基体三部分组成。可以推断,离子 N/C/O 及 N/C/O/S 共渗是以渗氮为主的多元共渗。渗氮白亮层主要由  $\epsilon$  相和  $\gamma_N$  相组成,前者是以  $Fe_{2-3}N$  为基的固溶体,后者为含氮奥氏体。常规渗氮试样的白亮层不明显,可能与渗氮时间较短和温度较低有关。加入 C、O 等共渗元素后, $\epsilon$  相由  $Fe_{2-3}N$  变为  $Fe_{2-3}(N,C,O)$ ,可以提高氮在  $\gamma_N$  相中的扩散速度。扩散层主要由  $\gamma_N$  相组成,越靠近基体,含氮量越少。两种共渗试样的扩散层组织更加致密一些,且与基体有较明显的边界。N/C/O/S 共渗试样的最表层呈暗黑色,这是因为 S 元素的加入使试样表面形成了铁的硫化物,该层硫化物质地疏松,有储油的作用,对于重负荷工件具有明显的减磨作用。从图 3 还

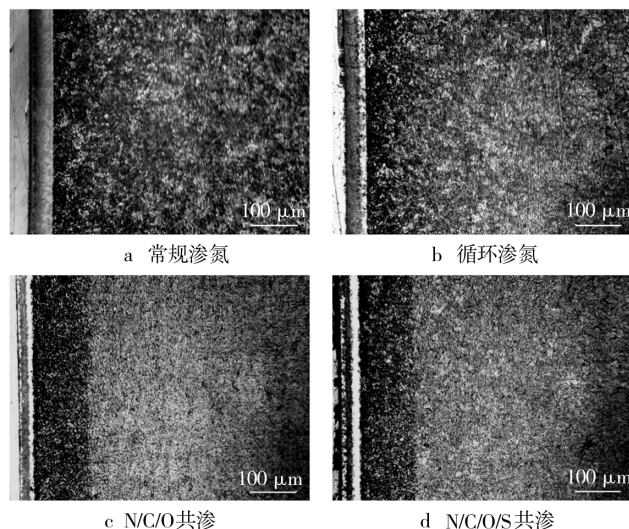


图 3 渗层金相组织

Fig. 3 The metallographic structure of layers

可以看出,常规渗氮、循环渗氮、N/C/O 共渗及 N/C/O/S 共渗的渗层厚度分别为 0.08,0.11,0.13,0.13 mm,两种离子共渗试样的渗层明显厚于循环离子渗氮和常规离子渗氮试样,各试样的渗层厚度基本与显微硬度梯度的测量结果相符。

2.3 能谱分析

四种试样扩散层与基体交界处的 EDS 能谱分析结果如图 4 所示,各元素的定量分析结果见表 1。从能谱分析的结果来看,常规渗氮和循环渗氮试样扩散层中 Cr 元素的含量较基体心部明显降低,这是由于

Cr 与 N 具有极强的亲和性,渗氮时,基体中的 Cr 向 N 浓度高的渗层表面迁徙形成 CrN 化合物,造成扩散层深处与基体表面贫 Cr。N/C/O 共渗试样扩散层中 Cr 元素的含量与基体相比没有明显下降,且渗层中出现了 O 元素,C 元素含量也较常规渗氮略高。N/C/O/S 共渗试样的元素组成与 N/C/O 共渗试样差别不大,值得注意的是,其中 S 元素的含量极少,仅有 0.04%,排除仪器的测量误差,可以认为共渗介质中的 S 元素没有渗到渗层深处。

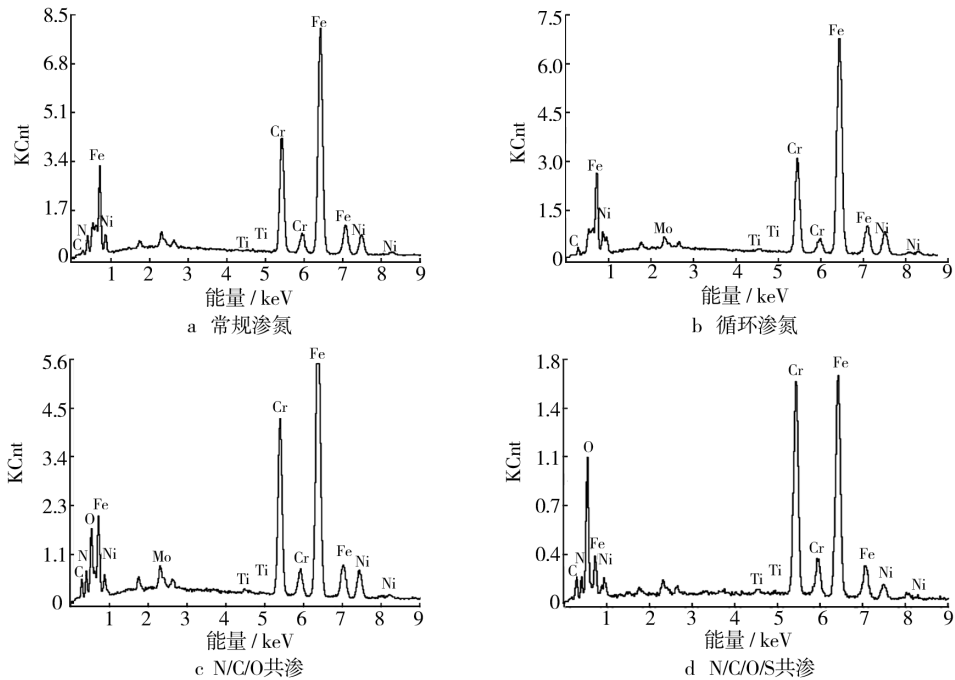


图 4 渗层能谱分析图

Fig. 4 The energy spectrum analysis graphs of layers

表 1 能谱定量分析结果

Tab. 1 The quantitative analysis results of energy spectrum

工艺	质量分数/%									
	Fe	Cr	Mn	Mo	Ni	C	S	N	O	Ti
常规渗氮	68.76	12.02	1.23	2.84	12.33	0.18		3.04		0.41
循环渗氮	66.70	13.31	1.46	1.97	12.67	0.16		3.36		0.37
N/C/O 共渗	62.80	17.16	1.02	2.48	10.21	0.27		2.98	2.76	0.32
N/C/O/S 共渗	59.17	19.12	1.19	2.65	11.08	0.21	0.04	3.13	1.83	0.39

2.4 耐腐蚀性分析

将试样与铜线铆接,用环氧树脂密封,被测表面留出 10 mm×12 mm,作为工作电极。图 5 为测得的极化曲线,拟合的自腐蚀电位及腐蚀电流密度见表 2。综合分析,与未处理试样相比,常规渗氮和循环渗氮试样的耐腐蚀性明显下降,N/C/O 共渗试样的耐腐蚀性几乎没有下降。结合能谱分析的结果,CrN 在渗层表面析出,使基体表面贫 Cr,是常规渗氮和循环渗氮试

样耐腐蚀性下降的主要原因。C,O 等共渗元素的加入提高了渗速,减小了渗层 N 浓度差,加之 C,O 元素与 Cr 结合形成化合物,降低了 Cr 的迁徙趋势,因此试样的耐腐蚀性提高。共渗介质中加入 S 元素后,试样的耐腐蚀性略微下降,但仍优于常规渗氮及循环渗氮试样。这可能是由于渗层表面硫化物的存在,影响了不锈钢表面钝化膜的形成,或由于微电池作用加速了腐蚀的发生<sup>[15]</sup>。

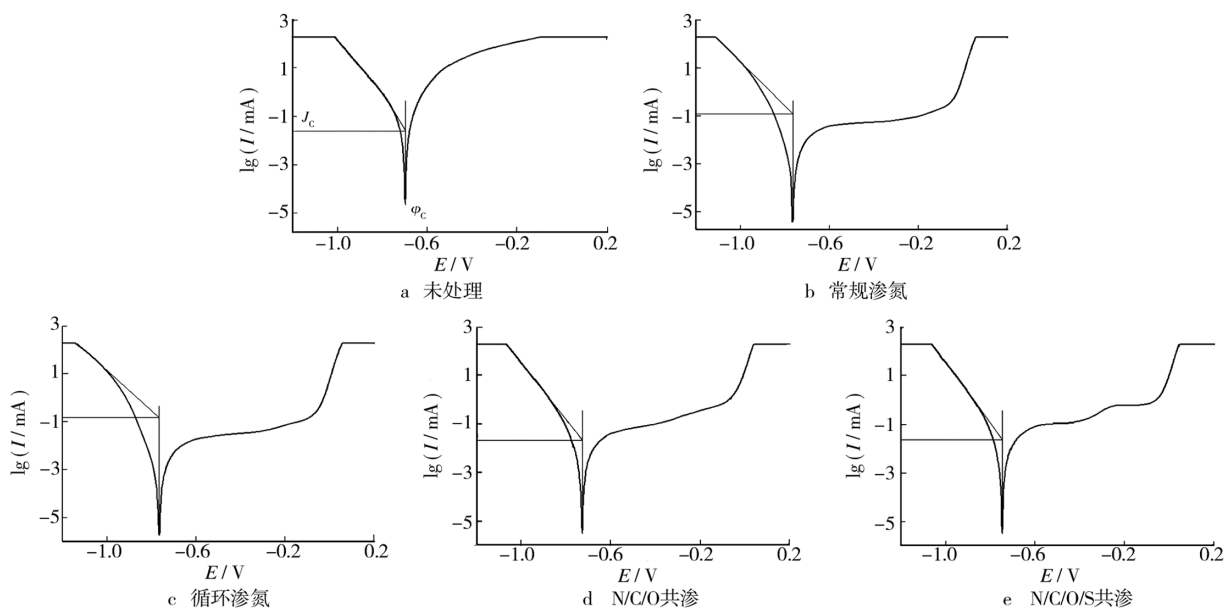


图5 试样的极化曲线

Fig. 5 The polarization curve of samples

表2 拟合的自腐蚀电位及腐蚀电流密度

Tab.2 Self-corrosion potential and corrosion current density

项目	未处理	常规渗氮	循环渗氮	N/C/O共渗	N/C/O/S共渗
自腐蚀电位/mV	-708	-776	-784	-717	-736
腐蚀电流密度/( $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	17.411	29.568	28.237	18.327	20.933

### 3 结论

1) 在相同处理温度及处理时间的条件下,采用循环渗氮工艺处理 316Ti 不锈钢铆钉,可获得比常规渗氮更深的渗层,且对试样的耐腐蚀性无明显影响。

2) 共渗元素 C 和 O 的加入在进一步提高渗速的情况下,会抑制渗层表面 CrN 的析出,使处理后的不锈钢铆钉试样具有接近未处理试样的耐腐蚀性。

3) S 元素的加入会略微降低共渗处理试样的耐腐蚀性。

4) 循环 N/C/O 共渗为处理 316Ti 不锈钢的最佳工艺,既能提高奥氏体不锈钢的渗氮效果,又能明显改善常规渗氮试样耐腐蚀性下降的问题。

#### [ 参 考 文 献 ]

- [1] 潘应军,周磊,王蕾,等. 等离子体在材料中的应用[M]. 湖北:湖北科学技术出版社,2003.
- [2] 刘坤吉,王锡林,刘庆华,等. 不锈钢零件表面离子渗氮的研究与应用[J]. 金属热处理,2005,30(4):55-58.
- [3] FOSSATI A, BORGIOI F, BACCI T, et al. Glow-discharge Nitriding of AISI 316L Austenitic Stainless Steel: Influence of Treatment Time[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200: 3511-3517.
- [4] LI Zhong, XI Han. Influence of Hydrogen on the Plasmas

Nitriding Process of 35CrMo Steel[J]. Advanced Materials Research, 2011(295/296/297): 1004-1009.

- [5] BELL T, LI X Y, SUN Y. 对于提高奥氏体不锈钢离子渗氮表面腐蚀性能的措施[J]. 刘家俊,译. 中国表面工程, 1998(4): 40-49.
- [6] 刘坤吉,王锡林,刘庆华,等. 不锈钢零件表面离子渗氮的研究和应用[J]. 金属热处理, 2005, 30(4): 55-58.
- [7] 郭元元,周炜,马胜歌,等. 氮势对奥氏体不锈钢离子渗氮性能的影响[J]. 中国材料科技与设备, 2008(3): 96-98.
- [8] 林义民,徐洮,梁爱民,等. 处理温度对 1Cr18Ni9Ti 钢脉冲直流等离子体渗氮的影响[J]. 金属热处理, 2005, 30(10): 64-67.
- [9] 奚运涛,刘道新,韩栋,等. 离子渗氮对 AISI420 马氏体不锈钢耐腐蚀性行为研究[J]. 材料热处理学报, 2007, 28(5): 109-114.
- [10] 钟厉,陆亚. 38CrMoAl 钢循环等离子氮碳氧硫共渗工艺的研究[J]. 金属热处理, 2011, 36(8): 97-100.
- [11] 樊东黎. 钢的低温多元共渗——节能化学热处理工艺[J]. 热处理, 2008, 23(6): 1-7.
- [12] 张海,姚凤臣. 38CrMoAl 钢轴向柱塞 C. N. S. 三元共渗后的组织和性能[J]. 金属热处理, 2006, 31(7): 65-67.
- [13] 周海,陈飞,姚斌,等. 40Cr 表面低温气体多元共渗性能的研究[J]. 表面技术, 2005, 34(4): 38-39.
- [14] 陈爱荣,朱凯. ZG15 表面 C, N, O 共渗显微硬度的研究[J]. 铸造技术, 2009, 30(10): 1282-1285.
- [15] 王伟伟,孙腾,侯健. 5083 铝合金在模拟淡海水中的电化

学行为研究[J]. 装备环境工程, 2012(1): 10-12.