

## 304 不锈钢低温离子渗氮及氮碳共渗处理

缪跃琼<sup>1</sup>, 林晨<sup>1</sup>, 高玉新<sup>1</sup>, 郑少梅<sup>2</sup>, 程虎<sup>1</sup>

(1. 台州学院 机械工程学院, 浙江 台州 318000;

2. 青岛理工大学 机械工程学院, 山东 青岛 266033)

**摘要:** 目的 研究 304 不锈钢离子渗氮层和氮碳共渗层的组织、硬度及耐磨、耐蚀性能, 并考察渗层的磨损机理。方法 利用离子渗氮及氮碳共渗工艺在 304 不锈钢表面获得硬化层, 利用 XRD, OM 及共聚焦显微镜、显微硬度仪、电化学测试仪, 分析处理前后渗层的组织、相结构及渗层的硬度及耐磨耐蚀性能。结果 304 不锈钢氮碳共渗和渗氮层主要为 S 相层, 在相同工艺条件下, 氮碳共渗工艺获得的渗层为  $\gamma_N + \gamma_C$  的复合渗层, 且厚度大于单一渗氮层。渗氮层和氮碳共渗层硬度约为基体硬度的 3.5 倍。在干滑动摩擦条件下, 氮碳共渗层比渗氮层具有更好的耐磨性能; 渗氮层的磨损机理为磨粒磨损的犁沟效应和断裂, 氮碳共渗层的磨损机理为磨粒磨损的犁沟和微切削。电化学测试表明, 渗氮层和氮碳共渗层的耐蚀性能均优于基体。结论 304 不锈钢在 420 °C 进行离子渗氮和氮碳共渗处理后, 硬度和耐磨性能可大幅提高, 且氮碳共渗处理效果更佳。

**关键词:** 304 不锈钢; 离子渗氮; 氮碳共渗; S 相; 耐磨性能; 耐蚀性能

**中图分类号:** TG174.445 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2015)08-0061-04

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.08.011

## Low-temperature Plasma Nitriding and Plasma Nitrocarburizing of 304 Stainless Steel

MIAO Yue-qiong<sup>1</sup>, LIN Chen<sup>1</sup>, GAO Yu-xin<sup>1</sup>, ZHENG Shao-mei<sup>2</sup>, CHENG Hu<sup>1</sup>

(1. College of Mechanical Engineering, Taizhou University, Taizhou 318000, China;

2. College of Mechanical Engineering, Qingdao Technological University, Qingdao 266033, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To study the microstructure, hardness and wear and corrosion properties of plasma nitrided and nitrocarburized layers of 304 austenitic stainless steel, and investigate the wear mechanism of the layers. **Methods** A nitrided or nitrocarburized layer was formed on 304 stainless steel substrate by low-temperature plasma nitriding (PN) or plasma nitrocarburizing (PNC) technique. The phase structure, hardness and wear and corrosion properties were comparatively analyzed with XRD, OM, microhardness tester and electrochemical measurement system. **Results** The nitrided or nitrocarburized layer consisted of expanded

收稿日期: 2015-01-10; 修订日期: 2015-05-23

Received: 2015-01-10; Revised: 2015-05-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(51307091); 浙江省科技计划项目(2013C1117); 浙江省大学生科技计划项目(2015R430019)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51307091), Science and Technology Plan Projects in Zhejiang Province (2013C1117) and College Students of Science and Technology Plan Projects in Zhejiang Province (2015R430019)

作者简介: 缪跃琼(1995—), 女, 浙江人, 主要研究金属材料表面改性。

Biography: MIAO Yue-qiong (1995—), Female, from Zhejiang, Research focus: surface modification of metallic materials.

通讯作者: 高玉新(1974—), 男, 博士, 讲师, 主要从事金属材料表面改性研究。

Corresponding author: GAO Yu-xin (1974—), Male, Ph. D., Lecturer, Research focus: surface modification of metallic materials.

austenite (S-phase). The composite  $\gamma_N + \gamma_C$  layer was formed by PNC technique with larger thickness under the same process condition. The hardness of the two layers was 3.5 times higher than that of the substrate. The wear property of nitrocarburized layer was better than that of the nitrided layer under dry sliding friction condition. The wear mechanism of PN layer was ploughing actions and fracture, while the wear mechanism of PNC layer was ploughing actions and micro-cutting. The corrosion resistance of both the nitrided and nitrocarburized layers was better than that of the substrate as revealed by electrochemical test. **Conclusion** PN and PNC treatment at 420 °C could effectively improve the hardness and wear resistance of 304 stainless steel, and the treatment of PNC was better.

**KEY WORDS:** 304 stainless steel; plasma nitriding; nitrocarburizing; S-phase; wear resistance; corrosion resistance

奥氏体不锈钢因其良好的耐蚀性能而被广泛应用于化工、海洋、机械、食品及制药等领域,但由于其硬度低、耐磨性差,严重影响了使用范围和使用寿命<sup>[1-2]</sup>。采用低温离子渗氮(PN)、渗碳(PC)或氮碳共渗(PNC)工艺对不锈钢进行表面硬化处理,可在保持其耐蚀性能前提下大幅提高硬度及耐磨性能<sup>[3-7]</sup>。低温(<440 °C) PN处理可获得高硬度、无铬氮化物析出的氮扩张奥氏体( $\gamma_N$ )<sup>[8-9]</sup>,但工艺渗速慢、渗层薄,渗氮层硬脆,硬度梯度大。不锈钢低温(<550 °C) PC处理亦可获得无铬氮化物析出的碳扩张奥氏体( $\gamma_C$ ),且渗层较厚<sup>[10-11]</sup>,但相比 $\gamma_N$ 硬度偏低,且PC工艺对设备也提出更高的要求。不锈钢PNC工艺能结合PN和PC两种工艺的优点,获得较厚且硬度梯度缓和的渗层<sup>[12]</sup>。本文利用PN及PNC两种工艺对304奥氏体不锈钢进行硬化处理,对比分析两种工艺

下渗层的组织、硬度及耐蚀性能,为不锈钢低温离子硬化处理提供参考。

## 1 实验

实验基材采用国产304奥氏体不锈钢,尺寸为 $\phi 22 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ ,化学成分(以质量分数计)如下: C 0.133%, Si 0.49%, Mn 1.294%, Cr 16.77%, Ni 8.14%, Mo 0.202%, Fe 余量。实验前,试样表面依次用240#—1200#水磨砂纸磨光,超声清洗5 min。实验设备为SLHMC25A-2型双重加热多功能离子轰击炉,先将试样摆放于炉内阴极台上,然后抽真空至10 Pa后,开启辅助加热电源;当炉内温度达到180~200 °C后起辉。试验工艺参数见表1。

表1 304不锈钢PN和PNC处理工艺参数

Tab.1 Process parameters of PN and PNC treatment on 304 stainless steel

工艺	电压/V	$V(\text{N}_2)/\%$	$V(\text{H}_2)/\%$	$V(\text{CH}_4)/\%$	温度/°C	炉压/Pa	时间/h
PN	520~550	25	75	0	420	240~260	5
PNC	520~550	0	98	2	420	240~260	5

处理后的试样沿横截面切割、镶样,抛光后进行腐蚀。采用金相显微镜观察试样横断面形貌,采用X射线衍射分析仪分析渗层的相组成,采用HVS-1000型显微硬度计测试渗层的表面硬度。

采用蔡司共聚焦显微镜测量磨痕深度和宽度数据及磨损形貌,采用上海辰华CHI660D型电化学测试仪在3.5%(质量分数,下同)NaCl溶液中测量试样处理前后的耐腐蚀性能,参比电极为饱和甘汞,辅助电极为铂片。

采用MMW-1型万能摩擦磨损试验机考察304不锈钢处理前后的摩擦性能,载荷为10 N,对磨副为 $\phi 8 \text{ mm}$ 的YG8硬质合金球,转速为300 r/min。磨损体积通过式(1)计算。

$$V_{\omega} = \frac{2\pi hr}{6b} (3h^2 + 4b^2) \quad (1)$$

式中: $V_{\omega}$ 为磨损体积, $\text{mm}^3$ ;  $r$ 为对磨球的旋转半径,本实验中 $r=8 \text{ mm}$ ;  $h$ 为磨痕深度, $\text{mm}$ ;  $b$ 为磨痕宽度, $\text{mm}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 金相分析

图1为304奥氏体不锈钢经过离子氮碳共渗和渗氮处理后的横截面金相照片,两种工艺下获得的渗层均为白亮层。PN工艺获得的渗层为单一 $\gamma_N$ 层,而

PNC 工艺获得的渗层分为内外两层:内层为渗碳层( $\gamma_C$ ),外层为渗氮层( $\gamma_N$ ), $\gamma_C$  层厚度大于  $\gamma_N$  层。Tsuji<sup>[13]</sup> 等利用离子渗氮+渗碳的复合工艺在奥氏体不锈钢表面获得的渗层与氮碳共渗层类似。由于处理温度较低,渗层中未出现大量 Cr 的氮化物,两种工艺下获得的渗层均为氮或碳的扩张奥氏体(S 相)。低温短时间 PN 处理获得的渗层较薄,而相同工艺条件下 PNC 处理可获得较厚的复合渗层,这说明渗氮气氛中 C 原子的存在可以提高渗速。另外,这种复合渗层可缓和硬度梯度,利于承受冲击载荷。

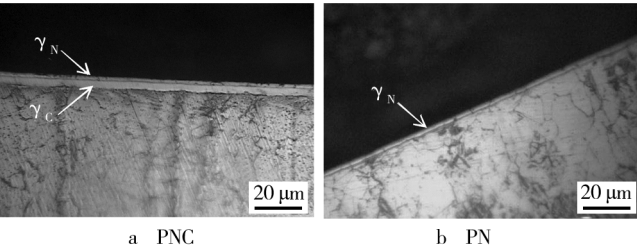


图 1 离子氮碳共渗和渗氮的金相组织

Fig. 1 Metallurgical microstructure of cross-section of 304 stainless steel after PNC and PN treatments

2.2 渗层相分析

图 2 为 304 不锈钢经过 PNC 和 PN 处理后的 XRD 图谱,均出现了氮或碳的扩张奥氏体相,这种相被称为 S 相<sup>[3,6]</sup>,它是 N 或 C 原子在 Fe 中的过饱和固溶体,具有较高的硬度和较好的耐蚀性能。N 或 C 原子在  $\gamma$  中固溶后,使原来奥氏体的面心立方晶格转变为四方晶格结构,晶格发生畸变,峰位变宽发生左移<sup>[3,14]</sup>。同时,在 PNC 工艺中出现了少量 CrN 相,这主要是因为 PNC 工艺中,C 原子会促进 N 与 Cr 原子的结合,导致少量 CrN 相形成,且在 420 °C 下,N 原子稳定性差,易于和 Cr 原子结合。奥氏体不锈钢低

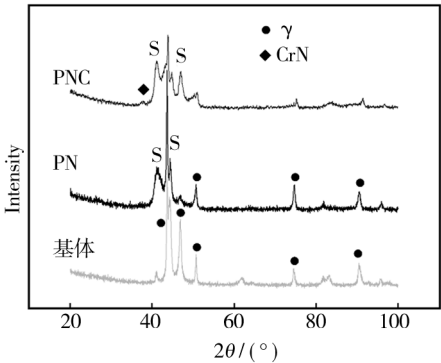


图 2 304 不锈钢处理前后的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of 304 stainless steel before and after treatment

温离子硬化处理最关键的工艺参数为温度,离子渗氮时温度过高( $>440\text{ }^{\circ}\text{C}$ )会导致基体中的 Cr 原子与 N 原子结合,析出 Cr 的氮化物,导致基体贫 Cr,降低了不锈钢的耐蚀性能<sup>[15]</sup>。据文献<sup>[4]</sup>报道,430 °C 离子渗氮处理导致 Cr 的氮化物析出,而不锈钢离子渗碳处理时温度超过 520 °C 时,C 原子易于和 Cr 原子化合导致基体贫 Cr。因此,不锈钢离子法低温处理时,炉内温度的均匀性对处理质量会造成较大影响。

2.3 显微硬度及耐磨性能分析

图 3 为 304 不锈钢经过 PNC 和 PN 处理后的表面显微硬度。不锈钢离子硬化处理后硬度比基体有显著提高,渗层硬度约为基体的 3.5 倍。PNC 工艺处理的硬度略高于 PN 处理,分析认为 PNC 工艺获得的渗层较厚,在  $\gamma_N$  层下面的  $\gamma_C$  层起到较好的承载作用,在相同载荷下表现出更好的承载能力,复合渗层不易破碎。PN 工艺获得的单一渗层较薄,在载荷作用下易导致渗层破裂,从而使硬度偏低。基体以及 PN 和 PNC 处理后的磨损体积分别为  $3.292\times 10^{-3}$ ,  $0.203\times 10^{-3}$ ,  $0.158\times 10^{-3}\text{ mm}^3$ ,在相同载荷和转速下,PNC 处理比 PN 处理具有更好的耐磨性能,这主要是因为 PNC 获得的渗层为双层复合渗层,在富 N 层下面为较厚的富 C 层,硬度梯度缓和,且复合渗层较厚,承载能力好。

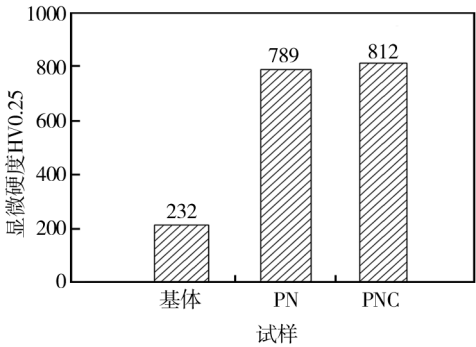


图 3 304 不锈钢 PNC 和 PN 处理后的表面硬度

Fig. 3 Surface hardness of 304 stainless steel after PNC and PN treatments

图 4 为 304 不锈钢 PNC 和 PN 处理后渗层的磨损形貌。从图 4 可知,PN 渗层和 PNC 渗层的磨损表面出现了犁沟和塑性变形,磨损机制为磨粒磨损。同时,PN 工艺的磨损表面出现了较深的凹坑,而 PNC 工艺的磨损表面较为平滑,未见较深的凹坑。PN 工艺获得的渗层较薄,硬度梯度陡,渗层在交变载荷及冲击载荷下易产生疲劳裂纹,一旦裂纹快速扩展便会

发生疲劳断裂,此时基体便会迅速磨损。PNC 工艺为复合渗层,较厚的富 C 层具有较好的抗冲击载荷能力,在摩擦过程中能够延缓或阻止疲劳裂纹的扩展,对基体形成了保护,使其耐磨性能得到提高。对于磨粒磨损,材料的移除主要有由犁沟效应引起的塑性变形、微切削和断裂<sup>[16-17]</sup>。从图 4 可知,PN 渗层在磨损过程中材料的移除方式主要为塑性变形和疲劳断裂,PNC 渗层材料的移除方式主要为塑性变形和微切削。

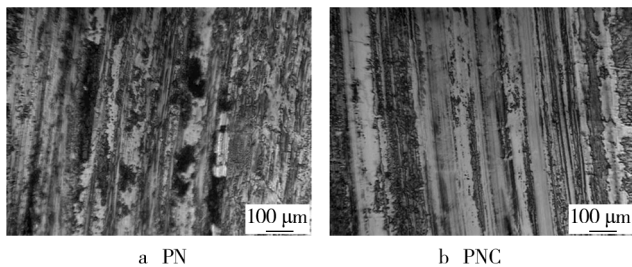


图 4 渗层的磨损形貌

Fig. 4 Wear morphologies of treated 304 stainless steel

## 2.4 电化学分析

图 5 为不锈钢处理前后在 3.5% 的 NaCl 溶液中的阳极极化曲线。由图 5 可以看出,经过 PNC 和 PN 处理后的试样其自腐蚀电位高于基体,因此其表面耐腐蚀性能优于未处理试样。未处理的试样没有显著的钝化区,而处理后的试样存在较宽的钝化区,在腐蚀电位超过 100 mV 时仍可维持较低的电流密度。离子硬化处理温度对奥氏体不锈钢的耐蚀性能产生较大影响,过高的处理温度会形成 CrN 相,导致基体贫 Cr,致使耐蚀性能显著降低。但低的处理温度会导致渗层薄,处理效率降低,且由于渗层中无 CrN 硬质相,其硬度也会偏低。因此,寻求高效的不锈钢离子低温耐蚀强化技术一直是人们的关注热点。

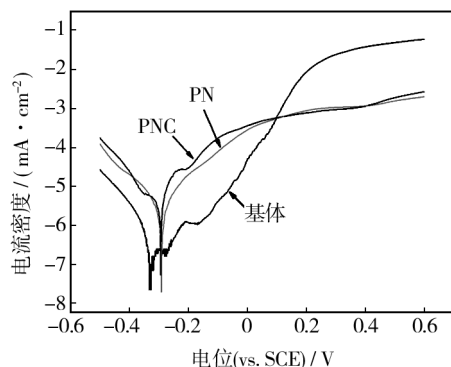


图 5 304 不锈钢处理前后的阳极极化曲线

Fig. 5 Polarization curves of 304 stainless steel before and after PN and PNC treatments

## 3 结论

1) 在相同工艺条件下,304 不锈钢低温离子氮碳共渗处理渗层为双层结构,内层为富 C 层,外层为富 N 层,且厚度大于渗氮处理。低温渗氮和氮碳共渗处理均能获得 S 相。

2) 304 不锈钢氮碳共渗处理的渗层硬度大于渗氮处理,其耐磨性能优于渗氮层。

3) 两种工艺下获得的渗层比基体具有更好的耐蚀性能。

## 参考文献

- [1] 刘成松,秦林,李翠玲. 304 不锈钢表面 Mo 合金化改性层组织结构及耐磨性研究[J]. 表面技术,2014,43(5): 100—104.  
LIU Cheng-song, QIN Lin, LI Cui-ling. Study on Microstructure and Wear Resistance of Mo Surface Alloy Layer on 304 Stainless Steel [J]. Surface Technology, 2014, 43(5): 100—104.
- [2] 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.
- [3] 赵程. AISI 316 奥氏体不锈钢低温 PC, PN 和 PN+PC 表面硬化处理[J]. 青岛科技大学学报,2004,25(4): 328—331.  
ZHAO Cheng. Study on the Low Temperature PC, PN, PC and PN Combined Treatments of AISI 316 Austenitic Stainless Steel [J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology, 2004, 25(4): 328—331.
- [4] 马胜歌,郭元元,周祎,等. 304 不锈钢低温离子渗氮和氮碳共渗工艺[J]. 金属热处理,2011,36(4): 31—36.  
MA Sheng-ge, GUO Yuan-yuan, ZHOU Yi, et al. Low-temperature Plasma Nitriding and Plasma Nitrocarburizing of 304 Stainless Steel [J]. Heat Treatment of Metal, 2011, 36(4): 31—36.
- [5] WANG J, XIONG J, PENG Q, et al. Effect of DC Plasma Nitriding Parameters on Microstructure and Properties of 304L Stainless Steel [J]. Materials Characterization, 2009, 60: 197—203.

(下转第 102 页)



- on Cold-rolled Steel[J]. Surface Technology, 2010, 39(4): 53—54.
- [9] 顾云飞, 毕筱曼, 邵忠财, 等. 表面残油量对二次冷轧镀锡板耐蚀性的影响[J]. 电镀与环保, 2014, 34(2): 44—46.
- GU Yun-fei, BI Xiao-man, SHAO Zhong-cai, et al. Effects of Surface Residual Oil Amount on Corrosion Resistance of Double Reduced Tinplate[J]. Electroplating & Pollution Control, 2014, 34(2): 44—46.
- [10] 周华, 刘洪军, 王丽波. 锌合金表面碱性预镀+酸性化学镀镍层分析[J]. 热加工工艺, 2011, 40(18): 127—130.
- ZHOU Hua, LIU Hong-jun, WANG Li-bo. Analysis of Alkaline Pre-nickel Plating and Acidic Nickel Plating on Zinc Alloy[J]. Hot Working Technology, 2011, 40(18): 127—130.
- [11] 徐金来, 赵国鹏, 胡耀红. 钢铁表面四种预镀工艺比较[J]. 电镀与涂饰, 2010, 29(3): 14—16.
- XU Jin-lai, ZHAO Guo-peng, HU Yao-hong. Comparison between Four Pre-plating Processes on the Surface of Steel Matrix[J]. Electroplating & Finishing, 2010, 29(3): 14—16.
- [12] 刘超, 曹家勇, 唐成龙, 等. 闪镀槽流道阻尼板的优化设计[J]. 机械设计与制造, 2013(12): 1—3.
- LIU Chao, CAO Jia-yong, TANG Cheng-long, et al. Optimization Design of Damping Plate for Flash Plating Bath[J]. Machinery Design & Manufacture, 2013(12): 1—3.
- [13] 覃奇贤, 郭鹤桐, 刘淑兰, 等. 电镀原理与工艺[M]. 天津: 天津科学技术出版社, 1993.
- TAN Qi-xian, GUO He-tong, LIU Shu-lan, et al. Electroplating Principle and Technology[M]. Tianjin: Tianjin Science and Technology Press, 1993.
- [14] 主沉浮, 于萍, 孙瑛. 机械镀锌工艺及镀层耐蚀性能研究[J]. 电镀与涂饰, 1996, 15(2): 4—7.
- ZHU Chen-fu, YU Ping, SUN Ying. Mechanical Galvanizing and Corrosion Resistance of the Deposits[J]. Electroplating & Finishing, 1996, 15(2): 4—7.
- [15] 武剑, 陈阵, 司云森, 等. 1060 铝基闪镀镍最佳工艺探讨[J]. 材料保护, 2011, 44(6): 34—36.
- WU Jian, CHEN Zhen, SI Yun-sen, et al. Technology of the Pre-plating Ni on 1060 Aluminium Base[J]. Materials Protection, 2011, 44(6): 34—36.

(上接第 64 页)

- [6] WANG L. Surface Modification of AISI 304 Austenitic Stainless Steel by Plasma Nitriding[J]. Applied Surface Science, 2003, 211: 308—314.
- [7] 李朋, 潘邻, 张良界, 等. 奥氏体不锈钢渗碳层的组织及耐蚀强化性能研究[J]. 表面技术, 2013, 42(4): 69—71.
- LI Peng, PAN Lin, ZHANG Liang-jie, et al. Study on Structure and Corrosion Resistance Analysis of Carburizing Organization of Austenitic Stainless Steel[J]. Surface Technology, 2013, 42(4): 69—71.
- [8] LI G J, PENG Q, WANG Y, et al. Effect of DC Plasma Nitriding Temperature on Microstructure and Dry-sliding Wear Properties of 316L Stainless Steel[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202: 2749—2754.
- [9] SINGH V, MARCHEV K, COOPER C V, et al. Intensified Plasma-assisted Nitriding of AISI 316L Stainless Steel[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 160: 249—258.
- [10] SUH B S, LEE W J. Surface Hardening of AISI 316L Stainless Steel using Plasma Carburizing[J]. Thin Solid Film, 1997: 185—192.
- [11] TSUJIKAW M, YOSHID A, YAMAUCHI N, et al. Surface Material Design of 316 Stainless Steel by Combination of Low Temperature Carburizing and Nitriding[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 200: 507—511.
- [12] VALENCIA-ALVARADO R, PIEDAD-BENEITEZ A, ZQU-EZ J, et al. Nitriding of AISI 304 Stainless Steel in a 85% H<sub>2</sub>/15% N<sub>2</sub> Mixture with an Inductively Coupled Plasma Source[J]. Vacuum, 82: 1360—1363.
- [13] TSUJIKAWA M, YAMAUCHI N, UEDA N, et al. Behavior of Carbon in Low Temperature Plasma Nitriding Layer of Austenitic Stainless Steel[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 193: 309—313.
- [14] 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: 3224—3227.
- [15] FERNANDES F A P, CASTELETTI L C, GALLO J. Microstructure of Nitrided and Nitrocarburized Layers Produced on a Superaustenitic Stainless Steel[J]. Journal of Materials and Research and Technology, 2013, 2(2): 158—164.
- [16] GAO Y X, YI J. Effect of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Addition on Microstructure and Wear Behavior of Electrospark Deposited Ni-based Coatings[J]. Surface Review and Letters, 2013, 20(6): 1350060.
- [17] BHUSHAN B. 摩擦学导论[M]. 北京: 机械工业出版社, 2006.
- BHUSHAN B. Introduction to Tribology[M]. Beijing: China Machine Press, 2006.