

离子渗氮和固溶复合处理制备深层 含氮奥氏体不锈钢

卢世静¹, 孙斐², 缪小吉², 胡静^{1,2}

(1.常州大学 江苏省材料表面科学与技术重点实验室, 江苏 常州 213164;
2.常州轻工职业技术学院 机械工程系, 江苏 常州 213164)

摘要: **目的** 通过离子渗氮和固溶复合处理制备深层含氮奥氏体不锈钢, 获得硬度、耐腐蚀性和耐磨性等综合性能优良的奥氏体不锈钢。**方法** 将 304 奥氏体不锈钢试样放在 LD-8CL 型直流等离子体渗氮炉内, 在 400 Pa 下进行 560 °C、4 h 的离子渗氮处理, 渗氮后进行 1050 °C、8 h 的固溶处理。使用 HXD-1000TMC 型显微硬度计、DMI-3000M 型金相显微镜、D/max-2500 型 X 射线衍射仪 (XRD)、Thermo250XI 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS)、CS 350 电化学测量系统和万能摩擦磨损试验机, 对经过复合处理的 304 不锈钢的截面硬化梯度、截面组织、物相、表面成分、耐腐蚀性和耐磨性进行研究分析, 验证此复合处理对获得硬度高、耐腐蚀性和耐磨性好等综合性能优良的奥氏体不锈钢的适用性。**结果** 经过复合处理, 不锈钢表面的氮原子数分数为 1.56 %, 且为单一奥氏体相 γ_N 。 γ_N 所对应的衍射峰相对于不锈钢基体向左偏移, 有效硬化层深达 1.0 mm, 不锈钢的表面硬度从基体的 210HV_{0.025} 提高到 308HV_{0.025}。不但提高了深层含氮奥氏体不锈钢的耐磨性, 而且提高了不锈钢的耐腐蚀性, 腐蚀电位从基体的 -0.534 V 提高到 -0.422 V, 摩擦系数由基体的 0.8 降到 0.7。**结论** 离子渗氮和固溶复合处理适用于制备综合性能优良的深层含氮奥氏体不锈钢。工艺设计时, 可以根据材料服役要求, 选择合适的固溶工艺, 从而获得满足不同综合性能要求的含氮不锈钢。

关键词: 离子渗氮; 固溶处理; XRD; 深层含氮奥氏体不锈钢; 耐磨性; 耐腐蚀性

中图分类号: TG156.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)10-0180-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.10.024

Preparation for Deep Nitriding Austenitic Stainless Steel by Complex Treatment of Plasma Nitriding and Solid Solution

LU Shi-jing¹, SUN Fei², MIAO Xiao-ji², HU Jing^{1,2}

(1.Jiangsu Key Laboratory of Materials Surface Science and Technology, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

2.Department of Mechanical Engineering, Changzhou Institute of Light Industry Technology, Changzhou 213164, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare deep nitriding austenitic stainless steel by a complex treatment of plasma nitriding and solid solution and then obtain the austenitic stainless steel with excellent comprehensive performance of hardness, corrosion re-

收稿日期: 2018-03-13; 修订日期: 2018-06-12

Received: 2018-03-13; Revised: 2018-06-12

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51774052); 江苏高校优势学科建设工程项目 (BA2016078)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51774052) and Project Funded by the Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions (BA2016078)

作者简介: 卢世静 (1991—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为金属材料表面改性。

Biography: LU Shi-jing (1991—), Female, Master, Research focus: surface modification of metallic materials.

通讯作者: 胡静 (1966—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为金属材料表面改性。邮箱: jinghoo@126.com

Corresponding author: HU Jing (1966—), Female, Doctor, Professor, Research focus: surface modification of metallic materials. E-mail: jinghoo@126.com

sistance and wear resistance. 304 austenitic stainless steel was put in a LD-8CL D.C. plasma nitriding furnace and plasma nitriding treatment was conducted at 560 °C for 4 h in 400 Pa. Then, solid solution was carried out at 1050 °C for 8 h. In order to verify the applicability to get excellent comprehensive performance for stainless steel by this complex treatment, cross-sectional hardness profile, microstructure, phase constituents, surface composition, corrosion resistance and wear resistance of 304 stainless steel after the complex treatment were investigated and analyzed by HXD-1000TMC microhardness tester, DMI-3000M metallographic microscope, D/max-2500 X-ray diffraction (XRD), Thermo250XI X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), CS 350 electrochemical workstation and universal friction tester. The stainless steel through complex treatment had single expanded austenite phase (γ_N) and the nitrogen atomic concentration was 1.56%. The corresponding peaks of γ_N shifted to the left to the stainless steel substrate. The effective hardening layer was 1.0 mm, and the surface hardness of the stainless steel increased from 210HV_{0.025} to 308HV_{0.025}. Meanwhile, the complex treatment could improve the wear resistance and corrosion resistance of deep nitriding austenitic stainless steel. The corrosion potential increased from -0.534 V to -0.422 V and the friction coefficient of the nitrogenous steel decreased from 0.8 to 0.7. Complex treatment of plasma nitriding and solid solution can be used to prepare the deep nitriding stainless steel with excellent comprehensive performance. During technology design, appropriate solid solution parameters can be selected to prepare the nitriding stainless steel in conformity with various comprehensive performances based on the technical requirements of the components.

KEY WORDS: plasma nitriding; solution treatment; XRD; deep nitriding austenitic stainless steel; wear resistance; corrosion resistance

奥氏体不锈钢具有良好的耐蚀性,被广泛地应用到化工、航天及食品等行业^[1-2]。但是奥氏体不锈钢本身的硬度较低,而且耐磨性较差,不能承受较重载荷,不能应用到对硬度及耐磨性有较高要求的设备及零部件上,因此应用受到限制^[3-4]。随着国内外越来越多的人开始重视氮元素对不锈钢的影响,氮的加入不但可以提高奥氏体不锈钢的强度和硬度,同时还可以改善不锈钢的耐蚀性^[5-6],而且根据修正后的 Schaffler's 图中的镍当量计算公式(1)^[7],可知氮元素稳定奥氏体的能力约为镍的 18 倍,虽然碳元素同样可以起到稳定奥氏体的作用,但是碳元素容易与不锈钢中的铬反应,形成 Cr₂₃C₆型碳化物,从而导致局部铬贫化,使不锈钢的耐蚀性,特别是耐晶间腐蚀性能下降^[8]。传统的奥氏体不锈钢主要靠镍元素稳定奥氏体,导致不锈钢的成本居高不下,如果能够采用氮来部分替代或全部替代镍,不但可以节约成本,而且环保,减少稀有金属元素的用量。

$$Ni_{eq} = \%Ni + \%Co + 0.1\%Mn - 0.01\%Mn^2 + 18\%N + 30\%C \quad (1)$$

目前制备含氮(包括深层含氮层)奥氏体不锈钢的方法主要为粉末锻造、高压熔炼及固溶渗氮等^[9-11]。但这些方法对制造设备要求苛刻,需要高温高压的操作环境,由此极大地限制了含氮奥氏体不锈钢的研发与应用。离子渗氮是通过离子溅射将氮原子渗入钢中与铁原子形成含氮化合物层的一种化学热处理工艺^[12-13],相对于其他渗氮技术,离子渗氮具有渗氮速度快、工件变形小的优点。固溶处理是将合金钢加热到合金化合物充分溶解到固溶体中的某一温度,保持一定时间后快速冷却,以得到过饱和固溶体的热处理工艺^[14-15]。

基于两者工艺方法的特点,本研究旨在探索能否

采用离子渗氮和固溶复合处理技术制备深层含氮奥氏体不锈钢。首先通过离子渗氮使氮原子进入奥氏体不锈钢中,获得一定的含氮化合物层,然后通过固溶处理使离子渗氮阶段形成的氮化物溶解并固溶扩散到奥氏体基体中。为此,本研究以 304 奥氏体不锈钢为实验材料,对其进行离子渗氮和固溶复合处理,采用金相、XRD、XPS、电化学工作站、磨擦磨损试验机 etc 对深层含氮奥氏体不锈钢进行了测试和分析。

1 实验材料和方法

实验材料为 304 奥氏体不锈钢,化学成分(质量分数)为: 0.07%C, 2.00%Mn, 1.00%Si, 18.15%Cr, 8.5%Ni, 余量为 Fe。采用线切割将不锈钢加工成 10 mm×10 mm×5 mm 的试样,然后依次对试样采用 240#—2000#砂纸进行研磨,研磨后清洗吹干,并在无水乙醇中用超声波清洗 10 min,最后取出吹干并放入密封袋中备用。

将试样放置在 LD-8CL 型直流等离子体渗氮炉内进行离子渗氮(Plasma nitriding, PN),渗氮的工艺参数为:温度 560 °C,时间 4 h,压强 400 Pa。然后对渗氮后的试样进行固溶处理(Solution Treatment, ST),参数设置:加热温度 1050 °C,保温时间 8 h。

使用 HXD-1000TMC 型显微硬度计测量试样的截面硬度,载荷为 25 g,保荷时间为 15 s,测量 5 次,取平均值作为硬度值。使用 DMI-3000M 型金相显微镜观察固溶后试样的截面组织形貌,并用 D/max-2500 型 X 射线衍射仪(XRD)分析试样表层物相组成,使用的射线为 Cu K α 射线,波长为 $\lambda=0.154$ nm,扫描

速度为 0.2 (°)/min, 步宽设定为 0.02°, 2 θ 的范围为 20°~100°。采用 Thermo250XI 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)进行表面元素成分分析, X 射线源为 Al K α (1486.6 eV), 能谱扫描范围为 0~1200 eV, 扫描间距为 1 eV, 工作功率为 150 W。采用 CS 350 电化学测量系统在 3.5%NaCl 溶液中测量试样在室温下的极化曲线, 选择饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极, Pt 电极作为辅助电极, 扫描速率为 1 mV/s。利用万能摩擦磨损试验机测试摩擦磨损性能, 试验在室温干摩擦状态下进行, 对磨试样为 GCr15 小球, 施加载荷为 50 g, 转速为 200 r/min, 时间为 30 min。

2 结果及分析

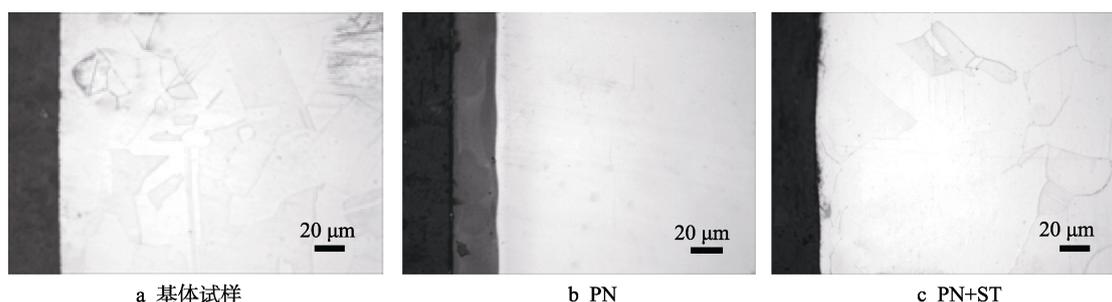
2.1 截面显微组织分析

图 1 为不同工艺处理后 304 奥氏体不锈钢的截面显微组织。图 1a 是基体试样, 经过腐蚀液腐蚀后, 可以看到晶界清晰, 晶粒尺寸较小且分布比较均匀。图 1b 是离子渗氮试样, 可以明显看到表面有一层黑色化合物层, 这是经离子渗氮形成的含氮化合物层,

结合图 2 可知黑色化合物层的主要物相是 ϵ -Fe_{2,3}N 相、 γ' -Fe₄N 相和 CrN 相, CrN 的形成造成渗层耐蚀性下降且低于基体的耐蚀性。这主要是因为不锈钢中的 Cr 易与氮元素反应生成 CrN, 导致不锈钢中 Cr 的贫化, 铬含量的降低会导致不锈钢的耐蚀性降低, 所以渗层经腐蚀液刻蚀后会看到一层黑色化合物层。图 1c 是离子渗氮试样经过固溶处理后的显微组织图, 可看出离子渗氮形成的渗氮层经过固溶处理后已经完全溶解, 在表面基本看不到渗氮层, 因为固溶处理使渗氮层发生固溶分解并扩散到不锈钢内部。

2.2 XRD 和 XPS 分析

图 2 是不同工艺处理后 304 不锈钢的 XRD 衍射谱图。由图 2 中的 PN 试样表明, 经离子渗氮处理后, 试样的物相新增了 ϵ -Fe_{2,3}N 相、 γ' -Fe₄N 相和 CrN 相; PN+ST 是离子渗氮再经过固溶处理后的试样, 图中已经看不到经由离子渗氮处理形成的 ϵ -Fe_{2,3}N、 γ' -Fe₄N 和 CrN 的物相, 表层物相仅有 γ N, 这说明固溶处理使离子渗氮形成的化合物层完全分解, 同时发现 γ N 相对应的衍射峰相对基体试样(图 2a)向左偏移且衍射强度增强。



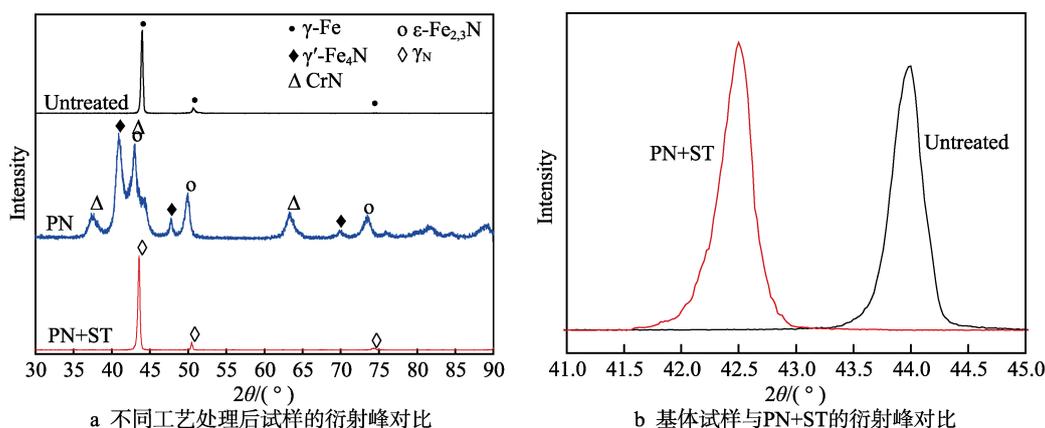
a 基体试样

b PN

c PN+ST

图 1 不同工艺处理后 304 奥氏体不锈钢的截面显微组织

Fig.1 Cross sectional microstructure of 304 austenitic stainless steel treated by different process:(a) untreated; (b) PN; (c) PN+ST



a 不同工艺处理后试样的衍射峰对比

b 基体试样与PN+ST的衍射峰对比

图 2 不同工艺处理后 304 奥氏体不锈钢的 XRD 衍射图谱

Fig.2 XRD diffraction patterns of 304 austenitic stainless steel treated by different process

为了进一步分析含氮不锈钢表面的元素成分, 对试样表面进行了 XPS 分析。图 3 是 PN+ST 试样的 XPS 图谱。图 3a 表明, 试样表面主要有 Fe、Cr、N 等元素。图 3b 为 N1s 的 XPS 图谱, 根据结合能对照

表发现, 位于 398.48 eV 处的特征峰对应的并不是铁氮化物中的 Fe—N 键和铬氮化物中的 Cr—N 键, 而是以 N—N 键存在。这与图 2 中 PN+ST 试样的 XRD 衍射图一致, 表明经过复合处理后, N 以间隙原子固

溶在不锈钢中，而不是以标准的 CrN 相存在。由表 1 可知，不锈钢的氮原子数分数为 1.56%，结合图 2 的 XRD 图谱，可以得出复合工艺处理后衍射峰向小角度偏移的原因：固溶处理使化合物层发生分解，分解后合金元素和氮元素固溶到奥氏体不锈钢基体中形成 γ_N ， γ_N 相中的氮原子固溶导致晶格常数发生改变，产生晶格畸变，使衍射峰发生小角度偏移。

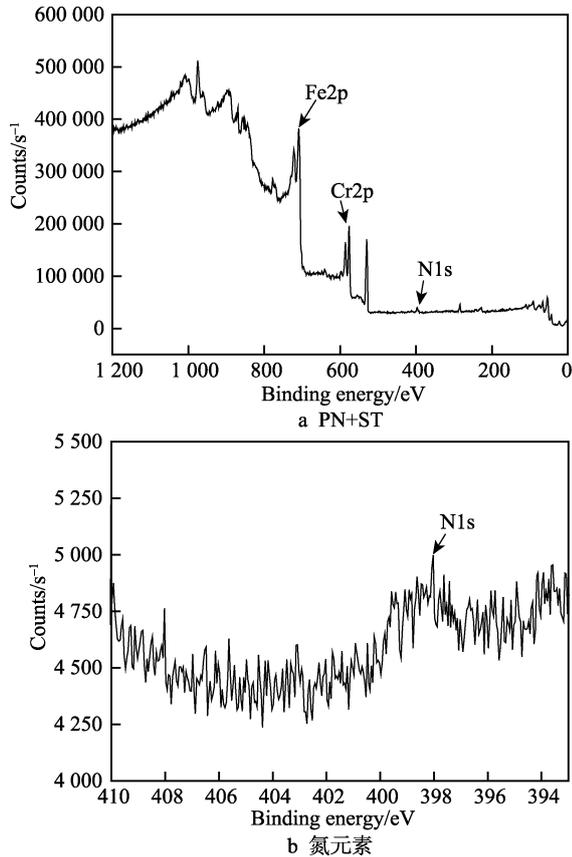


图 3 304 奥氏体不锈钢的 XPS 图谱
Fig.3 XPS diffraction patterns of 304 austenitic stainless steel: (a) XPS diffraction patterns of PN+ST simple; (b) XPS diffraction patterns of nitrogen

表 1 PN+ST 试样元素含量
Tab.1 Atomic concentration of PN+ST sample

at%			
Fe	Cr	N	Total
73.24	25.2	1.56	100

2.3 耐蚀性分析

图 4 为不同工艺处理后 304 奥氏体不锈钢的动电位极化曲线。从图 4 可以看出，离子渗氮试样的腐蚀电位最低，由表 2 可知其腐蚀电位为 -0.967 V ，而基体的腐蚀电位为 -0.534 V 。这主要是因为离子渗氮处理生成的氮化层中有 CrN，导致不锈钢基体贫铬，耐蚀性降低。离子渗氮试样经过固溶处理后，腐蚀电位升到 -0.422 V ，略高于基体试样，因为经过复合工艺处理后得到含氮不锈钢，含氮不锈钢 γ_N 相中固溶的 N 能够有效提高奥氏体不锈钢的腐蚀电位，从而起到提高耐蚀性的效果^[16]。图 5 是测试完极化曲线后试样的表面形貌，从图 5b 可以看到明显的点蚀坑，而图 5a 中的表面有少量较小的点蚀坑，图 5c 中的表面基本没有点蚀坑，这是氮原子提高了耐蚀性的结果，与图 4 中的极化曲线的测试结果一致。

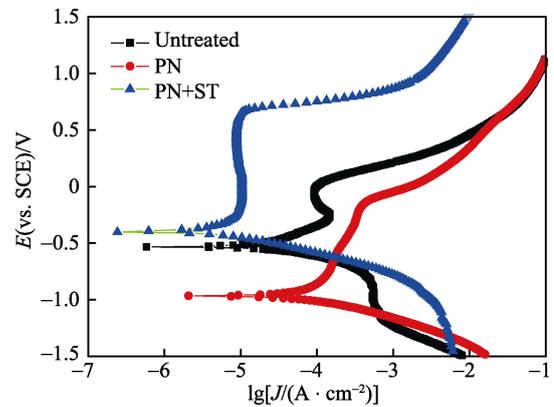


图 4 不同工艺处理的 304 奥氏体不锈钢的动电位极化曲线

Fig.4 Potentiodynamic polarization curve of 304 austenitic stainless steel treated by different process

表 2 不同工艺处理的 304 不锈钢的极化曲线拟合参数
Tab.2 Electrochemistry parameters fitted by potentiodynamic polarization curve of 304 austenitic stainless steel treated by different process

Samples	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\times 10^{-7}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2})$
Untreated	-0.534	5.789
PN	-0.967	17.75
PN+ST	-0.422	1.769

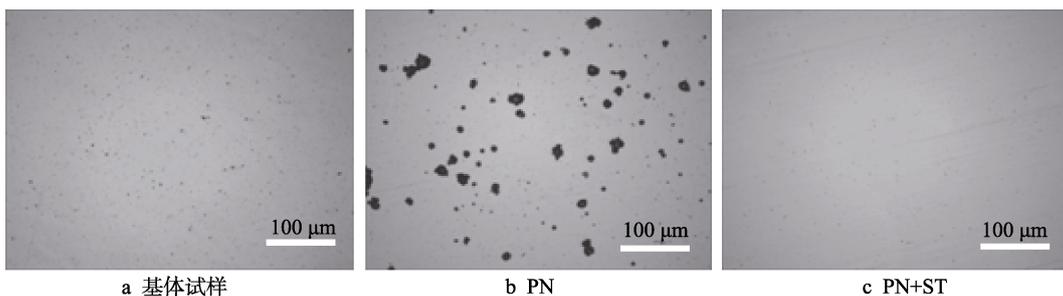


图 5 腐蚀测试后 304 奥氏体不锈钢的表面形貌

Fig.5 Surface morphology of 304 austenitic stainless steel treated by corrosion test: (a) untreated; (b) PN; (c) PN+ST

2.4 截面硬度分析

图6为不同工艺处理后304不锈钢的截面硬度曲线。从图6中可以看出,经过离子渗氮和固溶复合处理后,试样表面硬度显著提高,最高达308HV_{0.025},

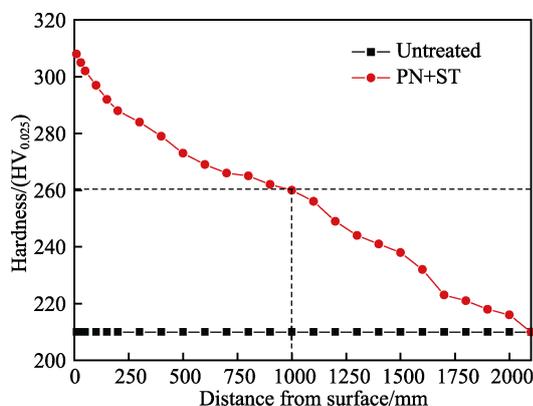
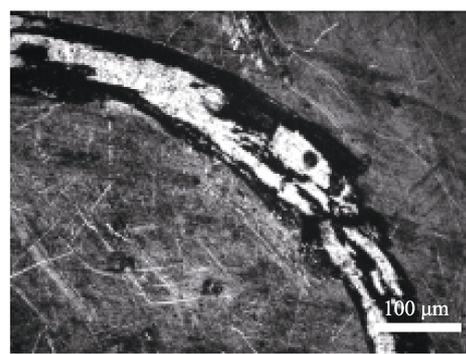
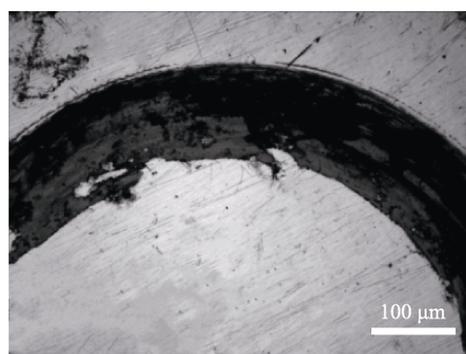
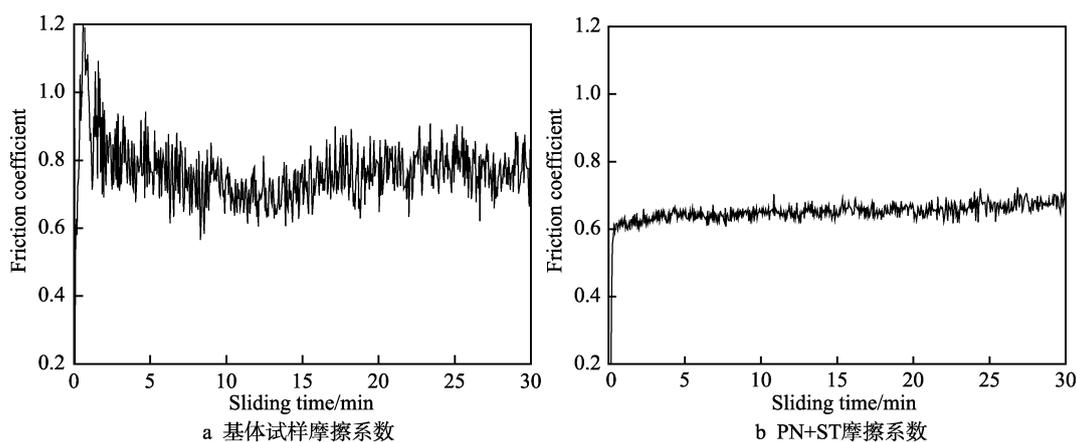


图6 不同工艺处理后304奥氏体不锈钢的截面硬度曲线
Fig.6 Crosssectional micro-hardness curve of 304 austenitic stainless steel treated by different process

比基体的硬度高98HV_{0.025},而且有效硬化层深达到了1.0 mm。含氮不锈钢的显微硬度与不锈钢中所含间隙氮原子有关,由图2可知,含氮钢的物相主要是 γ_N 相, γ_N 相中的氮原子位于奥氏体面心立方的八面体间隙点阵位置,引起晶格不同程度的畸变,位错密度增加,形成了对基体的固溶强化作用,使得不锈钢硬度得到了显著提高。

2.5 耐磨性分析

图7为不同工艺处理后304不锈钢的摩擦系数曲线和磨痕形貌。从图7a可以看出,基体试样的摩擦系数较大,约为0.8;图7b中经过复合处理试样的摩擦系数约为0.7。摩擦系数越小,表明耐磨性越好,这与图6所示的截面硬度曲线相吻合。图7c、d分别对应图7a、b的磨痕形貌,图7c中磨痕较宽,而图7d磨痕较窄,这与图7a、b的摩擦系数曲线相对应。试样的耐磨性与表面硬度有很大的关系,氮原子的固溶强化使材料的显微硬度提高,随着试样表面硬度的增加,耐磨性也得到了提高。



c 基体试样磨痕形貌

d PN+ST磨痕形貌

图7 不同工艺处理后304奥氏体不锈钢的摩擦系数曲线和磨痕形貌

Fig.7 Friction coefficient curve and wear tracks of 304 austenitic stainless steel treated by different process: (a) (c) untreated; (b) (d) PN+ST

3 结论

1) 采用离子渗氮和固溶复合处理工艺制备了深

层含氮奥氏体不锈钢,含氮不锈钢为单一奥氏体相 γ_N ,且表面氮原子数分数为1.56%。

2) 深层含氮奥氏体不锈钢具有较高的表面硬度,表面硬度约为308HV_{0.025},比基体硬度高98HV_{0.025},

有效硬化层深为 1.0 mm。

3) 深层含氮奥氏体不锈钢的腐蚀电位从基体试样的 -0.534 V 提高到 -0.422 V , 耐蚀性得到了改善。

4) 深层含氮奥氏体不锈钢的摩擦系数比基体试样降低了 0.1 左右, 磨痕宽度也比不锈钢基体窄, 耐磨性得到提高。

参考文献:

- [1] 张文华. 不锈钢及其热处理[M]. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 2010.
ZHANG Wen-hua. Stainless steel and heat treatment[M]. Shenyang: Liaoning Science and Technology Press, 2010.
- [2] WANG J, XIONG J, PENG Q, et al. Effects of DC plasma nitriding parameters on microstructure and properties of 304L stainless steel[J]. Materials characterization, 2009, 60(3): 197-203.
- [3] 鲁显京, 向志东. 45[#]钢 Cr-N 包埋共渗涂层的组织特征及形成机理[J]. 表面技术, 2017, 46(1): 218-223.
LU Xian-jing, XIANG Zhi-dong. Microstructure characteristics and formation mechanism of Co-deposition coating on plain 45[#] carbon steel via simultaneous chromising and nitriding by pack cementation process[J]. Surface technology, 2017, 46(1): 218-223.
- [4] LI J C, YANG X M, WANG S K, et al. A rapid D.C. Plasma nitriding technology catalyzed by pre-oxidation for AISI4140 steel[J]. Materials letters, 2014, 116(2): 199-202.
- [5] 谢涛, 林海, 许杰, 等. 不同材质油套管钢的 CO₂ 腐蚀行为[J]. 表面技术, 2017(1): 211-217.
XIE Tao, LIN Hai, XU Jie, et al. CO₂ corrosion behavior of oil casing steel made from different materials[J]. Surface technology, 2017(1): 211-217.
- [6] PAN T J, CHEN Y, ZHANG B, et al. Corrosion behavior of niobium coated 304 stainless steel in acid solution[J]. Applied surface science, 2016, 369: 320-325.
- [7] 王松涛. 高氮奥氏体不锈钢的力学行为及氮的作用机理[D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 2008.
WANG Song-tao. Mechanical behaviors and mechanisms of nitrogen effect of high nitrogen austenitic stainless steels[D]. Shenyang: Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 2008.
- [8] 王正国. 高氮奥氏体不锈钢显微组织及力学性能的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2011.
WANG Zheng-guo. Study on the microstructure and mechanical property in high nitrogen austenitic stainless steel[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2011.
- [9] 周灿栋, 蒋国昌, 朱钰如, 等. 粉末锻造制备含氮奥氏体不锈钢[J]. 粉末冶金技术, 2004, 22(1): 41-44.
ZHOU Can-dong, JIANG Guo-chang, ZHU Jue-ru, et al. Production of nitrogenous austenitic stainless steel by powder forging[J]. Powder metallurgy technology, 2004, 22(1): 41-44.
- [10] 赵品, 付瑞东, 郑炆曾, 等. 双相不锈钢 15Cr-7.5Mn-2.6Mo 的固溶渗氮工艺研究[J]. 材料热处理学报, 2003, 24(3): 74-78.
ZHAO Pin, FU Rui-dong, ZHENG Yang-zeng, et al. Study of solid solution nitriding technology of 15Cr-7.5Mn-2.6Mo duplex stainless steel[J]. Transactions of materials and heat treatment, 2003, 24(3): 74-78.
- [11] ABEDI H R, SALEHI M, YAZDKHASTI M, et al. Effect of high temperature post-oxidizing on tribological and corrosion behavior of plasma nitrided AISI 316 austenitic stainless steel[J]. Vacuum, 2010, 85: 443-447.
- [12] AKITA M, UEMATSU Y, KAKIUCHI T, et al. Effect of sensitization on corrosion fatigue behavior of type 304 stainless steel annealed in nitrogen gas[J]. Materials science and engineering A, 2015, 640: 31-40.
- [13] 孙斐, 胡佳佳, 王树凯, 等. 气压对 304 奥氏体不锈钢低温离子渗氮组织与性能影响及机理研究[J]. 材料热处理学报, 2014, 35(S2): 221-225.
SUN Fei, HU Jia-jia, WANG Shu-kai, et al. Effect of gas pressure in low temperature plasma nitriding on the microstructure and properties for 304 austenitic stainless steel[J]. Transactions of materials and heat treatment, 2014, 35(S2): 221-225.
- [14] SHEN L, WANG L, WANG Y, et al. Plasma nitriding of AISI 304 austenitic stainless steel with pre-shot peening[J]. Surface and coatings technology, 2010, 204(20): 3222-3227.
- [15] 李丽, 孙峰, 张尧成. 固溶处理对激光熔覆 Stellite6 合金涂层性能的影响[J]. 表面技术, 2017(1): 78-81.
LI Li, SUN Feng, ZHANG Yao-cheng. Effect of solution treatment on the performance of laser cladding of stellite6 alloy coating[J]. Surface technology, 2017(1): 78-81.
- [16] 金维松. 含氮奥氏体不锈钢耐局部腐蚀性能的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2007.
JIN Wei-song. Study on the local corrosion resistance of nitrogen containing austenitic stainless steel[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2007.