

文章编号: 1005 - 8893 (2004) 03 - 0001 - 04

# 奥氏体不锈钢离子渗氮层相结构与性能研究<sup>\*</sup>

谢 飞

(江苏工业学院 材料科学与工程系, 江苏 常州 213016)

**摘要:** 对 1Cr18Ni9Ti 奥氏体不锈钢进行离子渗氮处理, 研究不同渗氮条件下渗氮层的相结构与性能。结果表明: 1Cr18Ni9Ti 不锈钢离子渗氮时, 钢中 Cr 与氮反应仅形成 CrN, 而非 Cr<sub>2</sub>N; 伴随 CrN 的形成, 渗层原奥氏体转变为马氏体。经  $V(N_2) : V(H_2)$  为 1:9 及 1:3 气氛氮化, 渗氮层韧性很高; 当气氛  $V(N_2) : V(H_2)$  达 3:1 时, 形成大量  $\epsilon$  相, 渗层韧性剧减; 气氛  $V(N_2) : V(H_2)$  为 1:3 时, 耐磨性最佳。

**关键词:** 不锈钢; 离子渗氮; 相结构; 性能

**中图分类号:** TG 174.453; TG 174.444; TG 156.82

**文献标识码:** A

奥氏体不锈钢因其良好的耐蚀性而广泛用于食品、化工、医疗、纺织机械等行业。但其硬度低, 耐磨性差。渗氮可以显著提高奥氏体不锈钢的耐磨性, 降低摩擦系数。离子渗氮时, 离子的溅射、氢离子的还原作用可有效清除不锈钢表面的钝化膜, 无需象气体氮化那样在处理前对不锈钢进行酸洗, 以去除钝化膜。虽然对中、高碳合金钢的渗氮层组织和性能有较多的研究<sup>[1~5]</sup>, 但在奥氏体不锈钢离子渗氮层相结构与渗层韧性、耐磨性关系方面的研究甚少, 一定程度影响离子渗氮在奥氏体不锈钢上的广泛应用。因此, 本文在此方面进行了较系统的研究。

## 1 试验方法

试验材料 1Cr18Ni9Ti 的热处理状态为 1 140 水淬, 硬度为 HB 160 ~ 170。试样表面为磨削态。采用不同氮/氢的渗氮气氛对试样进行离子渗氮, 渗后炉冷至 50℃ 以下出炉。详细工艺见表 1。

用扫描电镜 (SEM) 观察磨损表面形貌。用 X 射线衍射仪 (XRD) 分析相结构, 衍射条件: Cu 靶, K $\alpha$ , 40 kV, 35 mA, 石墨单色器。采用本课题组研制的涂层压入仪测定渗氮层韧性, 以渗氮层不出现裂纹的最大压力  $P_c$  作为评定指标。详细测

定方法及其在渗氮层韧性评定方面的优越性参见文献 [6]。用 M - 200 型磨损试验机测定渗氮层的耐磨性, 磨损试样为长方形, 尺寸为 15 mm  $\times$  20 mm  $\times$  8 mm; 配副为淬火、低温回火态 40Cr 滚轮, 尺寸为 (40 mm  $\times$  10 mm, 硬度为 53 HRC; 载荷 300 N, 滑动速度为 0.412 m/min; 润滑条件: 30 # 机油, 5 滴/min; 以滑动 1 h 的磨痕宽度来评定磨损量。

表 1 1Cr18Ni9Ti 的离子渗氮工艺

Table 1 Plasma nitriding parameters for 1Cr18Ni9Ti

序号	渗氮气氛		渗氮气压	渗氮温度	渗氮时间
	$V(N_2)$	$V(H_2)$	/ Pa	/℃	/ h
1	1	9	~ 1 000	510	1
2	1	3	~ 1 000	510	1
3	1	3	~ 1 000	510	10
4	3	1	~ 1 000	510	1

## 2 试验结果

### 2.1 相结构

图 1 为 1Cr18Ni9Ti 基体及不同  $V(N_2) : V(H_2)$  气氛的离子氮化层的 X 射线衍射图。3 种气氛的渗氮层均有 CrN, 未发现 Cr<sub>2</sub>N。以  $V(N_2) : V(H_2)$  为 1:9 的气氛氮化的试样在  $2\theta = 51^\circ$  附近

<sup>\*</sup> 收稿日期: 2004 - 01 - 04

作者简介: 谢飞 (1964 - ), 男, 上海人, 博士, 主要从事新材料与新材料表面工程方面的研究。

的奥氏体峰很低, 在  $2\theta = 47.5^\circ$  附近无独立的衍射峰出现, 仅衍射强度高于背底; 在  $2\theta = 41.5^\circ$  附近的峰也与其它峰混和。文献 [7] 认为这两处可能为  $\gamma$ - $\text{Fe}_4\text{N}$  或被固溶氮膨胀的奥氏体。考虑渗氮气氛  $V(\text{N}_2):V(\text{H}_2)$  为 1:9, 氮势较低, 渗氮层薄, 应该是渗氮内层的固溶氮膨胀的奥氏体

( $A_{\text{胀}}$ ), 而不是  $\gamma$ - $\text{Fe}_4\text{N}$ 。当  $V(\text{N}_2):V(\text{H}_2)$  增至 1:3 时, 含  $\text{CrN}$  的渗氮层增厚, 表层奥氏体已转变为马氏体, X 射线衍射探测不到内层的固溶氮膨胀的奥氏体, 因此在  $47^\circ$  处无峰。当  $V(\text{N}_2):V(\text{H}_2)$  继续增至 3:1 时, 渗氮表层氮浓度很高, 生成大量  $\epsilon$  和  $\gamma'$ , 此时  $47^\circ$  处的峰应为  $\gamma$ - $\text{Fe}_4\text{N}$ 。

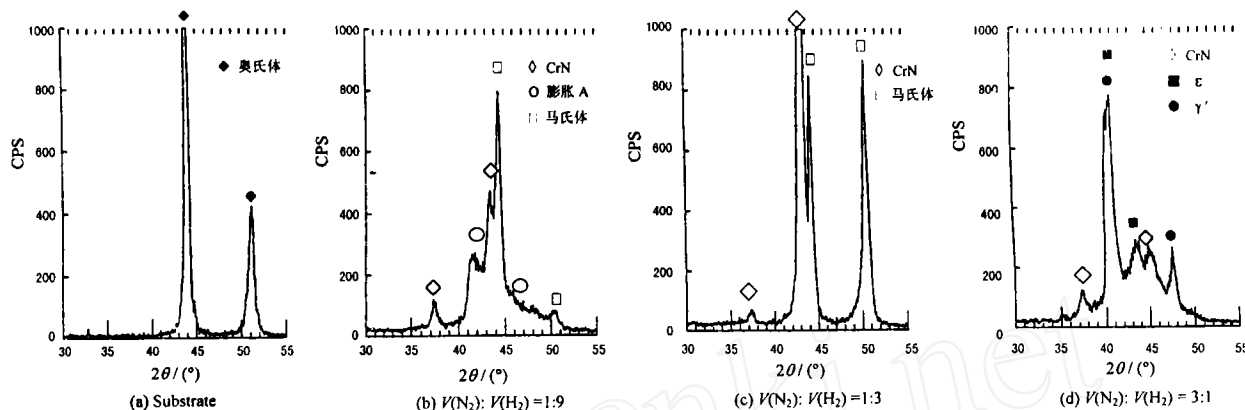


图 1 1Cr18Ni9Ti 基体、不同  $V(\text{N}_2):V(\text{H}_2)$  气氛渗氮的离子氮化层 X 射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of differently treated specimen

## 2.2 渗氮层脆性

图 2 为渗氮层韧性测定结果。当  $V(\text{N}_2):V(\text{H}_2)$  为 1:9 和 1:3 气氛氮化 1 h 的渗氮层韧性很高, 但在  $V(\text{N}_2):V(\text{H}_2)$  为 1:3 的条件下, 渗氮时间增至 10 h, 渗层韧性显著降低。当  $V(\text{N}_2):V(\text{H}_2)$  为 3:1 时脆性很高。

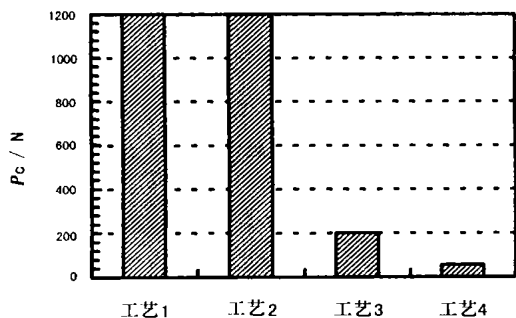


图 2 渗氮层韧性测量结果

Fig. 2 Ductilities of differently nitrided layers

## 2.3 磨损性能

不同处理试样的磨损试验结果如图 3 所示。1Cr18Ni9Ti 各种工艺渗氮后耐磨性均显著提高, 其中以  $V(\text{N}_2):V(\text{H}_2)$  为 1:3 渗氮 1 h 的耐磨性最佳。

试样磨损表面形貌的 SEM 观察表明, 未处理

不锈钢的表面存在明显的犁削及粘着特征 (图 4a), 而所有渗氮试样表面则较光滑, 几乎看不到粘着痕迹, 犁削痕迹也非常少, 主要以抛光 (Polishing) 方式磨损 (图 4b)。这表明渗氮后奥氏体不锈钢表层抗犁削与粘着能力大大提高, 使得磨损的微观机制发生了变化。

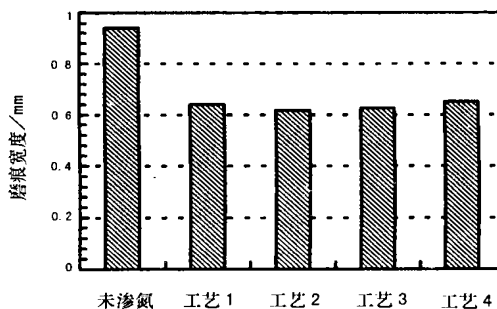


图 3 磨损试验结果

Fig. 3 Sliding wear results

## 3 分析讨论

1Cr18Ni9Ti 含有大量 Cr, 且含碳量很低, Cr 主要以固溶态存在。Cr 形成  $\text{CrN}$ 、 $\text{Cr}_2\text{N}$  的氮势可由热力学计算得到。和铁的氮化物 (如  $\gamma$ - $\text{Fe}_4\text{N}$ ) 相比,  $\text{CrN}$ 、 $\text{Cr}_2\text{N}$  更易形成, 其中,  $\text{Cr}_2\text{N}$  最易<sup>[8,9]</sup>。F. Bodart 等对奥氏体不锈钢进行大剂量 ( $5 \times 10^{17} \text{N}^+ \text{cm}^{-2}$ ) 氮离子注入, 在注入层发现有

$\text{Cr}_2\text{N}$ <sup>[10]</sup>。但氮离子注入和离子氮化在氮的渗入机制上有差异, 处理层相结构也不同。本研究的 X 射线衍射结果表明, 无论是在低氮势或高氮势, 渗氮层均未发现  $\text{Cr}_2\text{N}$ 。这可能是由于热力学仅提供了反应进行的可能性, 而反应能否实现, 还必须考虑新相形成的形核功、界面能等因素。 $\text{CrN}$  为面心

立方结构, 与基体奥氏体的面心立方结构相同, 因此其形核功和界面能较低, 易于形成。而  $\text{Cr}_2\text{N}$  为密排六方 (hcp) 结构, 在奥氏体基体中的形核功和界面能较高, 只有克服较高的位垒后才有可能形核、长大。

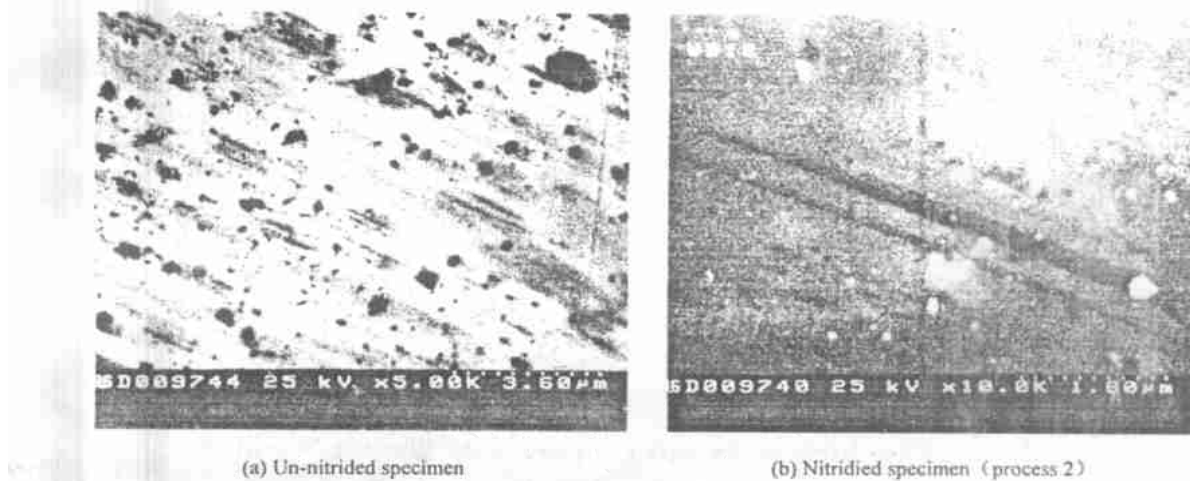


图4 磨损表面形貌

Fig. 4 SEM morphology of worn surfaces

一般认为奥氏体钢渗氮层马氏体的形成可能有两个机制:  $\text{CrN}$  的形成降低了奥氏体中的含 Cr 量, 降低奥氏体的稳定性, 使马氏体成为更稳定的相<sup>[11]</sup>;  $\text{CrN}$  的形成引起体积膨胀, 在渗氮层产生应力, 促使奥氏体转变为马氏体<sup>[12]</sup>。

在渗氮气氛  $V(\text{N}_2)/V(\text{H}_2)$  值较低时, 1Cr18Ni9Ti 渗氮层中的氮全部或大部以固溶态及  $\text{CrN}$  存在, 渗氮层脆性低。当  $V(\text{N}_2)/V(\text{H}_2)$  值增至 3:1 时, 表层由于渗入大量氮, 形成  $\gamma'$  相, 渗氮层韧性降低, 脆性增加。在  $V(\text{N}_2)/V(\text{H}_2)$  为 1:3 的长时间渗氮, 表层由于氮的持续渗入, 氮浓度提高, 使得渗层表层  $\text{CrN}$  增加, 同时也出现  $\gamma'$  相, 因此渗氮层韧性降低。

渗氮后奥氏体不锈钢表层奥氏体已大幅度减少, 相结构发生了很大变化, 硬度有了很大提高, 磨损机制已从以粘着与犁削为主转化为以抛光为主, 所以较未渗氮样, 耐磨性有了巨大提高。渗氮层的相结构与脆性从两个不同方面影响渗层的耐磨性。 $\text{CrN}$ 、马氏体组织少, 奥氏体相多, 渗层硬度低, 耐磨性低; 当  $V(\text{N}_2)/V(\text{H}_2)$  值增至 3:1 时, 虽然  $\text{CrN}$ 、马氏体组织很多, 但表层由于渗入大量氮, 形成  $\gamma'$  相,  $\gamma'$  相和  $\text{CrN}$  混合存在使渗氮层脆性增加<sup>[1,3]</sup>, 又一定程度降低耐磨性。在  $V$

( $\text{N}_2$ )/ $V(\text{H}_2)$  为 1:3 的长时间渗氮, 由于脆性增加, 耐磨性也因此略有降低。但可以推测, 当表层脆性层磨掉后, 内部较高韧性的渗层将表现出更好的耐磨性。所以, 要获得最佳耐磨性,  $V(\text{N}_2)/V(\text{H}_2)$  值既不能太低, 亦不能太高。在本研究中, 以  $V(\text{N}_2)/V(\text{H}_2)$  为 1:3 较佳。

## 4 结 论

(1) 1Cr18Ni9Ti 不锈钢离子渗氮时, 钢中 Cr 与氮反应仅形成  $\text{CrN}$ , 而非  $\text{Cr}_2\text{N}$ 。伴随  $\text{CrN}$  的形成, 渗层原奥氏体转变为马氏体。

(2) 经  $V(\text{N}_2)/V(\text{H}_2)$  为 1:9 及 1:3 气氛氮化, 渗氮层韧性很高; 当气氛  $V(\text{N}_2)/V(\text{H}_2)$  达 3:1 时, 渗层韧性剧减。韧性降低是因为表层出现  $\gamma'$  相及  $\text{CrN}$  相的增加。

(3) 不同条件渗氮的渗氮层韧性差别很大, 但均能显著提高奥氏体不锈钢的耐磨性。在本研究中, 以  $V(\text{N}_2)/V(\text{H}_2)$  为 1:3 的 1 h 渗氮最佳。渗氮形成的较高硬度的  $\text{CrN}$  及  $\gamma' 相和马氏体是提高奥氏体不锈钢耐磨性的根本原因。$

参考文献:

- [1] 林丽华, 袁振明. 渗氮层脆性控制因素的研究 [J]. 金属热处理, 1983, (4): 7 - 12.
- [2] 荀毓闽, 胡誉济, 刘迨. 材料和工艺因素对氮化层力学性能的影响 [J]. 金属热处理学报, 1980, 1 (1): 48 - 57.
- [3] 李凤照, 林化春, 张宝荣. 离子渗氮的双相层和单相层的耐磨性、强度和韧性 [J]. 金属热处理学报, 1984, 5 (2): 48 - 63.
- [4] 谢飞, 袁军伟, 马宝钊, 等. W18Cr4V 高速钢离子渗氮层结构与脆性研究 [J]. 理化检验 - 物理分册, 1997, 33 (12): 3 - 6.
- [5] 谢飞, 何家文. 离子氮化 - PECVD TiN 膜复合处理提高切边模具寿命研究 [J]. 江苏石油化工学院学报, 2001, 13 (1): 24 - 27.
- [6] 谢飞, 袁军伟, 徐可为, 等. 连续压入法评定 W18Cr4V 高速钢离子渗氮与离子氮碳共渗层脆性 [J]. 工具技术, 1997, (11): 3 - 6.
- [7] Quaeysaegens C, D Haen J, Stals L M, et al. Correlation Between the Interface Structure of a TiN Coating Deposited onto AISI 304 and the Coating Adhesion [J]. Surf Coat Technol, 1993, 61: 227 - 232.
- [8] . [M]. : , 1976. 204 .
- [9] 郑经弘, 王育峰, 沈福发, 等. 18Cr2Ni4WA 钢氮化层强化机理的研究 [J]. 金属学报, 1985, 21 (5): A333.
- [10] Bodart F, Briglia Th, Quaeysaegens C, et al. Investigation of Nitride Phases in Stainless Steels by Nuclear Reaction Analysis and X-Ray Diffraction [J]. Surf Coat Technol, 1994, 65: 137 - 141.
- [11] Peckner D, Bernstein I. Handbook of Stainless Steels [M]. New York: Mc GrawHill, 1977.
- [12] Lightfoot B J, Jack D. Heat Treatment 73 Book No 163 [M]. Metals Park, OH: Metals Society, 1975. 58 - 65.

## Study of Phase Structures and Properties of Plasma Nitrided Austenitic Stainless Steel

XIE Fei

(Department of Materials Science and Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

Abstract: Plasma nitriding was employed for 1Cr18Ni9Ti austenitic stainless steel (ASS). Phase structures and properties of the nitrided layers at different nitriding atmospheres were investigated. It is shown that the chromium nitride in the nitrided layers on all occasions is CrN rather than Cr<sub>2</sub>N. The surface layer's austenite has transformed to martensite with the formation of CrN. When  $V(N_2) : V(H_2)$  in the nitriding atmosphere is 1 : 9 or 1 : 3, the nitrided layer has very high toughness. When  $V(N_2) : V(H_2)$  is 3 : 1, large amounts of  $\epsilon$  and  $\gamma'$  nitrides appear. Thus the nitrided layer's toughness decreases dramatically. When  $V(N_2) : V(H_2)$  is 1 : 3, the nitrided layer has the best wear resistance.

Key words: austenitic stainless steel; plasma nitriding; phase structure; property