

## 奥氏体不锈钢渗碳层的组织及耐蚀强化性能研究

李朋<sup>1</sup>, 潘邻<sup>1</sup>, 张良界<sup>1</sup>, 杨闽红<sup>1</sup>, 朱云峰<sup>1</sup>, 马飞<sup>1</sup>, 王成虎<sup>2</sup>

(1. 武汉材料保护研究所, 武汉 430030; 2. 江苏海纳机电集团有限公司, 扬中 212216)

**[摘 要]** 针对常规渗碳工艺会削弱奥氏体不锈钢耐蚀性的问题, 通过对现有气体渗碳技术进行改进, 采用前处理活化、降低渗碳温度的方法, 实现了奥氏体不锈钢渗碳兼顾表面强度与耐蚀性能的目标。采用该工艺对 AISI304 和 AISI316 奥氏体不锈钢进行渗碳处理, 并分析渗层组织和性能, 结果表明, 在 470 ℃ 条件下, AISI316 不锈钢经气体渗碳处理后, 渗碳层具有优异的耐蚀强化性能。

**[关键词]** 奥氏体不锈钢; 低温气体渗碳; 耐蚀强化; 渗碳组织

**[中图分类号]** TG174. 445

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2013)04-0069-03

## Study on Structure and Corrosion Resistance Analysis of Carburizing Organization of Austenitic Stainless Steel

LI Peng<sup>1</sup>, PAN Lin<sup>1</sup>, ZHANG Liang-jie<sup>1</sup>, YANG Min-hong<sup>1</sup>, ZHU Yun-feng<sup>1</sup>, MA Fei<sup>1</sup>, WANG Cheng-hu<sup>2</sup>

(1. Wuhan Research Institute of Materials Protection, Wuhan 430030, China;

2. Jiangsu Haina Mechanical & Electric Equipment Group Co., Ltd., Yangzhong 212216, China)

**[Abstract]** In view of the conventional carburization weakening austenitic stainless steel corrosion resistance problem, based on the existing gas carburizing technology was improved, using pretreatment activation, carburizing temperature reduction methods, realized the austenitic stainless steel carburized surface strength and corrosion resistant properties of the target. Using this process on AISI304, AISI316 austenitic stainless steel carburizing processing, and get the austenitic stainless steel for low temperature carburizing organization performance carries on the analysis and research, research shows that under the condition of 470 ℃, AISI316 stainless steel carburization treated by low temperature gas carburizing layer has excellent corrosion resistance improved performance.

**[Key words]** austenitic stainless steel; gas carburizing at low temperature; corrosion strengthen; carburized structure

奥氏体不锈钢凭借优良的耐蚀性能, 被广泛应用于核工业、化学工业、机械工业等领域。这些工业领域需要奥氏体不锈钢具有较高的表面硬度, 因此需进行渗碳。不锈钢与碳钢不同, 表面有一层致密的保护性钝化膜<sup>[1-3]</sup>, 钝化膜使得奥氏体不锈钢表现出优异的耐蚀性, 但也造成了渗碳不均匀或者漏渗等问题; 此外, 奥氏体不锈钢的渗碳温度在 1000 ℃, 超过传统渗碳炉的使用上限。为解决这一问题, 以往常采用盐浴碳氮共渗、等离子渗氮等取代气体渗碳, 但效果不理想。这些工艺处理的奥氏体不锈钢虽然表面硬度显著提高, 但是耐蚀性会下降, 没有从根本上解决问题。

近十年来发展起来的低温气体渗碳技术在一定程度上解决了奥氏体不锈钢强化与耐蚀不能兼顾的问题, 但如何高效、快捷地渗碳是一个难题<sup>[4-6]</sup>。文中基

于消化、吸收、改进国外技术, 提出一种高效的奥氏体不锈钢低温气体渗碳工艺。该工艺采用前处理活化催渗、严格控制碳势等方式, 兼顾了奥氏体不锈钢的表面强度与耐蚀性。

### 1 低温气体渗碳

所用基材为 AISI304 和 AISI316 奥氏体不锈钢(后文分别简称 304 和 316), 尺寸均为 20 mm×20 mm×5 mm, 其化学成分见表 1。基材先进行简单的去油、去污等清洁处理, 然后用酒精擦拭干净并晾干, 再放入自制的保温式多功能低温渗碳炉内进行渗碳。

炉内放置一高度为 200 mm 的三脚架, 用于悬挂奥氏体不锈钢试样。为充分保证炉内的循环换气, 使

**[收稿日期]** 2013-02-20; **[修回日期]** 2013-03-14

**[基金项目]** 国家自然科学基金(50975210)

**[作者简介]** 李朋(1982—), 男, 湖北洪湖人, 硕士, 工程师, 主要研究方向为特种热处理及表面工程。

表1 奥氏体不锈钢材料化学成分

Tab.1 Chemical composition of austenitic stainless steel

材料	质量分数/%						
	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	C	Fe
AISI304	18.30	10.48	0	2.10	0.48	0.07	余量
AISI316	17.10	10.01	2.04	1.48	0.40	0.08	余量

渗碳气氛均匀,防止因炉内碳势不均导致试样渗碳不均匀或渗碳失败,采用顶端进气、底端排气的方式。采用PID精确控制炉内的温度,使炉内温度保持在 $\pm 1^\circ\text{C}$ 的范围内。采用预抽真空的方式,使渗碳处理前的炉内真空度为0.1~1 kPa,渗碳时的炉内真空度为2~3 kPa。实验中选择470,500 $^\circ\text{C}$ 两个渗碳温度,渗碳时间均为48 h。具体工艺如图1所示。

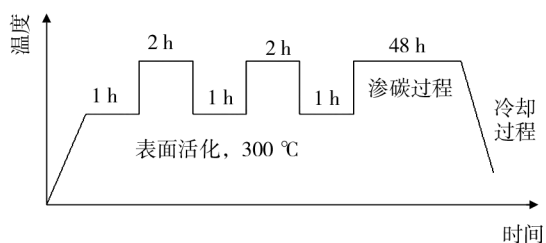


图1 低温气体渗碳工艺示意图

Fig.1 Low-temperature gas carburizing schematic diagram

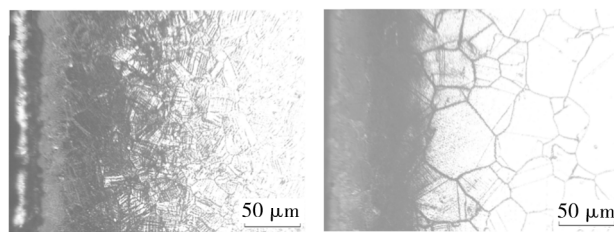
渗碳处理后的试样用三氯化铁盐酸水溶液(5 g 氯化铁+50 mL 盐酸+100 mL 水)<sup>[7-8]</sup>进行腐蚀,然后用Panaonic WV2CP470型光学显微镜和Nova NanoLab SEM/FIB型双束扫描电镜(SEM)观察样品的显微组织和微观形貌。用HVS-1000型显微硬度计测量渗碳试样横截面的硬度分布,加载25 g,保压时间10 s。采用PARSTAT2273电化学工作站测定交流阻抗,测试介质为3.5% (质量分数) NaCl中性溶液,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为石墨电极。

## 2 渗碳层分析

### 2.1 500 $^\circ\text{C}$ 渗碳后的微观形貌及硬度

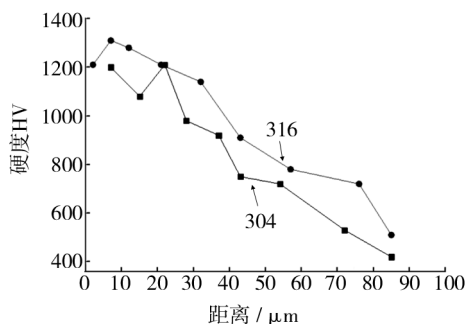
图2为304和316两种不锈钢在500 $^\circ\text{C}$ 渗碳后的金相照片,硬度分布如图3所示。304不锈钢渗层总厚度约为48 $\mu\text{m}$ ,其中白亮层厚约10 $\mu\text{m}$ ,扩散层厚度在30~55 $\mu\text{m}$ 之间,白亮层的硬度在1000HV以上,扩散层的硬度从550HV逐渐下降,直至和基体的硬度趋于一致。与304不锈钢渗层相比,316不锈钢的白亮层不明显,扩散层的厚度在30~55 $\mu\text{m}$ 之间,灰色硬化层的硬度约为850~1200HV,扩散层的硬度从650HV逐渐下降,直至和基体的硬度趋于一致。

两种材料渗层的SEM照片见图4。从图4a中可

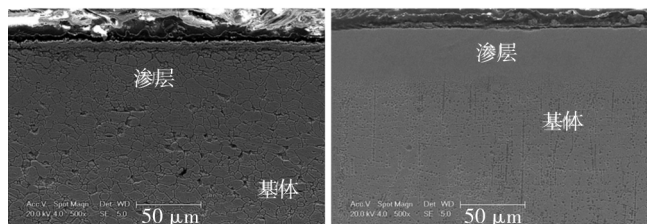


a 304不锈钢

b 316不锈钢

图2 500 $^\circ\text{C}$ 低温渗碳后的金相组织Fig.2 Metallographic structure after carburizing at 500 $^\circ\text{C}$  low temperature图3 500 $^\circ\text{C}$ 低温渗碳后的硬度分布Fig.3 Hardness distribution after carburizing at 500 $^\circ\text{C}$  low temperature

以看出,304不锈钢渗层与基体分界线不明显,白亮层和疏松层与硬化层分界线比较明显,渗层区域组织致密,基体区域晶界粗大。图4b中,316不锈钢硬化层与基体分界线明显,基体区域组织致密,渗层区域的组织更致密。与304不锈钢渗碳试样相比,316不锈钢渗碳试样只有硬化层和基体,基体表面无疏松层,并且硬化层和基体的组织都更致密。



a 304不锈钢

b 316不锈钢

图4 500 $^\circ\text{C}$ 低温渗碳后的SEM照片Fig.4 SEM photos after carburizing at 500 $^\circ\text{C}$  low temperature

### 2.2 470 $^\circ\text{C}$ 渗碳后的微观形貌及硬度

图5为304和316两种不锈钢在470 $^\circ\text{C}$ 渗碳后的金相照片,硬度分布如图6所示。304不锈钢表面的白亮层厚约20 $\mu\text{m}$ ,扩散层的厚度在25~35 $\mu\text{m}$ 之间,白亮层和扩散层分界线明显,白亮层的硬度在950HV左右,扩散层的硬度从560HV逐渐下降,直至和基体硬度趋于一致。与在500 $^\circ\text{C}$ 渗碳相比,在470 $^\circ\text{C}$ 渗碳所得的白亮层硬度有所下降,降幅约200HV。316不

锈钢表面的白亮层厚约 23  $\mu\text{m}$ , 扩散层的厚度在 40 ~ 55  $\mu\text{m}$  之间, 硬化层、扩散层与基体的分界线明显, 渗层比较均匀, 渗入效果较好, 与同条件下渗碳的 304 不锈钢相比, 白亮层厚度大致相当, 而扩散层更厚, 白亮层的硬度在 1100HV 左右, 扩散层的硬度从 580HV 逐渐下降, 直至和基体硬度趋于一致。

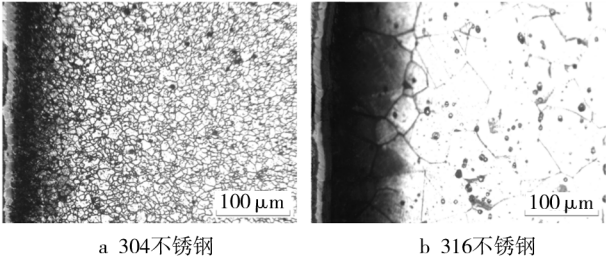


图 5 470 °C 低温渗碳后的金相照片

Fig. 5 Metallographic photos after carburizing at 470 °C low temperature

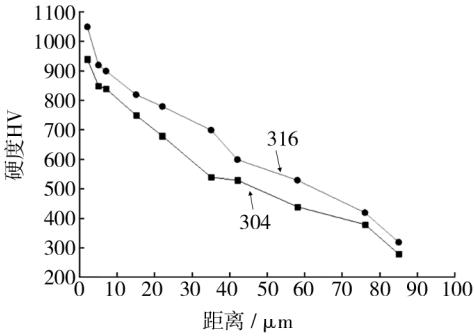


图 6 470 °C 低温渗碳后的硬度分布

Fig. 6 Hardness distribution after carburizing at 470 °C low temperature

图 7 为 304 和 316 两种不锈钢在 470 °C 渗碳后的 SEM 照片。从图 7a 可以看出, 304 不锈钢渗层、扩散层与基体分界线明显, 白亮层处于最上方, 呈曲折形状, 渗层区域组织致密, 基体区域晶界粗大。与 500 °C 渗碳的试样相比, 扩散层更为清晰, 并且扩散层组织更为致密。图 7b 中, 316 不锈钢表面的白亮层与基体分界线不明显, 基体区域组织致密, 渗层区域的组织更致密。

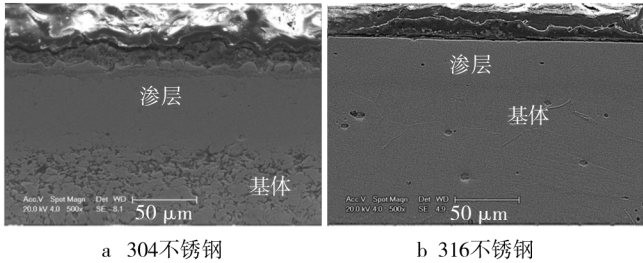


图 7 470 °C 低温渗碳后的 SEM 照片

Fig. 7 SEM photos after carburizing at 470 °C low temperature

2.3 渗碳层的耐蚀性能

图 8 为 304 和 316 不锈钢渗碳前后的交流阻抗

谱。根据交流阻抗方程  $|Z| = \sqrt{Z_{re}^2 + Z_{im}^2}$  [9-10] 可知, 两种基材渗碳前后的阻抗大小均是: 处理试样 > 470 °C 渗碳试样 > 500 °C 渗碳试样。这说明 500 °C 渗碳后的耐蚀性有一定下降, 470 °C 渗碳后的耐蚀性略微下降。

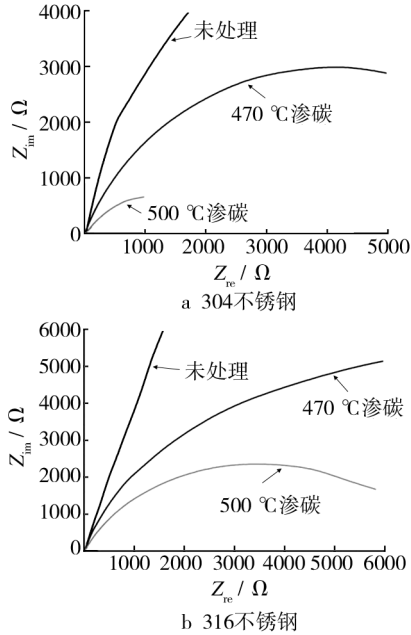


图 8 不锈钢渗碳前后的交流阻抗谱

Fig. 8 EIS curves of stainless before and after carburizing

3 结论

- 1) 304 和 316 奥氏体不锈钢经低温气体渗碳处理后, 渗层比较明显, 硬度得到了显著提高。
- 2) 在 500 °C 渗碳, 不锈钢试样的渗层深度和表面硬度理想, 但耐蚀性有一定程度的降低; 而在 470 °C 渗碳, 不锈钢试样的渗层深度和表面硬度比较理想, 耐蚀性未显著降低。
- 3) 在相同的渗碳条件下, 316 不锈钢可以获得比 304 不锈钢更厚的渗碳层和更高的渗层硬度。

[ 参 考 文 献 ]

[1] 刘福春, 石玉敏, 韩恩厚. 不锈钢表面处理方法的进展 [J]. 沈阳工业大学学报, 2001, 23(1): 8—11.  
[2] 郝杰芬. 不锈钢电解抛光 [J]. 表面技术, 2000, 30(1): 28—30.  
[3] 闫志琴, 刘燕萍. 不锈钢离子渗碳耐磨性的研究 [J]. 表面技术, 2007, 36(1): 31—32.  
[4] CAO Y, ERNST F, MICHAL G M. Colossal Carbon Supersaturation in Austenitic Stainless Steels Carburized at Low Temperature [J]. Acta Materialia, 2003, 11(51): 4171—4181.



面的金属离子与植酸根发生络合反应而形成了致密的自组装膜。

改性以提高其耐腐蚀性,具有充分的可行性。

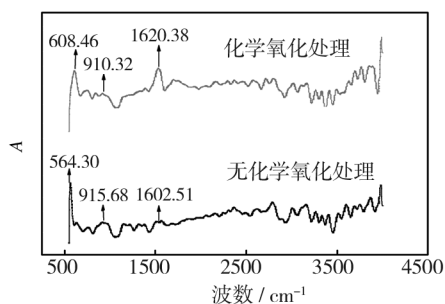


图4 自组装试样的红外光谱图

Fig.4 Infrared spectra of self-assembled samples

表4 自组装试样的红外光谱特征吸收峰参数

Tab.4 Infrared spectrum characteristic absorption peaks parameters of self-assembled samples

无化学氧化处理		化学氧化处理	
特征波数 /cm <sup>-1</sup>	特征官能团	特征波数 /cm <sup>-1</sup>	特征官能团
564.30	P=O 伸缩振动	608.46	P=O 伸缩振动
915.68	不对称 P—O—C 变形振动	910.32	不对称 P—O—C 变形振动
1602.51	P—O 变形振动	1620.38	P—O 变形振动

### 3 结论

1) 316L 不锈钢无论是否经过化学氧化处理,植酸都能在其表面自组装成膜,并在一定程度上提高其耐腐蚀能力。经化学氧化处理的不锈钢表面可与更多植酸根离子发生络合反应,生成更为致密的自组装膜,从而获得更优异的耐蚀性能。

2) 对于无化学氧化处理不锈钢,植酸组装的最佳 pH 值为 6.90,最佳时间为 12 h;化学氧化处理不锈钢组装的最佳 pH 值也为 6.90,最佳时间缩短为 4 h。

3) 植酸分子具有较好的生物相容性,本文研究证实,对人体植入 316L 不锈钢材料进行植酸自组装处理

### [ 参 考 文 献 ]

- [1] APAMA R, ELLEN S G. Self-assembled Monolayers of Alkanoic Acids on the Native Oxide Surface of SS316L by Solution Deposition[J]. Langmuir, 2007, 23(5): 2284—2288.
- [2] 邢媛媛, 焦体峰, 周靖欣, 等. 自组装膜技术及应用研究进展[J]. 电镀与精饰, 2011, 33(3): 13—16.
- [3] YANG H F, YANG Y, YANG Y H, et al. Formation of Inositol Hexaphosphate Monolayers at the Copper Surface from a Na-salt of Phytic Acid Solution Studied by in situ Surface Enhanced Raman Scattering Spectroscopy, Raman Mapping and Polarization Measurement [J]. Analytica Chimica Acta, 2005, 458: 159—165.
- [4] 洪誉鹏, 刘惊, 唐科忠, 等. 自组装膜技术及其在电化学分析中的应用[J]. 表面技术, 2009, 38(3): 72—76.
- [5] ZHANG Z, CHEN S H. A Study of the Inhibition of Iron Corrosion by Imidazole and Its Derivatives Self-assembled Films[J]. Corrosion Sci, 2009, 51(2): 291—300.
- [6] 王伟伟, 郭为民, 张慧霞. 不锈钢深海腐蚀研究[J]. 装备环境工程, 2010, 7(5): 79—83.
- [7] 张华云, 刘治国. 工艺参数对镁合金植酸转化膜的影响[J]. 材料保护, 2009, 42(8): 46—50.
- [8] ZHANG R F, ZHANG S F, DUO S W. Influence of Phytic Acid Concentration on Coating Properties Obtained by MAO Treatment on Magnesium Alloys[J]. Applied Surface Science, 2009, 225: 7893—7897.
- [9] TANG Fu, WANG Xiao-yu, XU Xin-jun, et al. Phytic Acid Doped Nanoparticles for Green Anticorrosion Coatings[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010, 369: 101—105.
- [10] 张荣发, 巢强花, 赵芳, 等. 植酸在镁合金防护中的应用现状[J]. 材料工程, 2008(11): 71—74.

(上接第 71 页)

- [5] 卢金斌, 马丽. 不锈钢等离子渗碳工艺及渗层组织和性能的研究[J]. 材料保护, 2007, 40(2): 35—37.
- [6] MICHAL G M, ERNST F, HEUER A H. Carbon Paraequilibrium in Austenitic Stainless Steel[J]. Metallurgical and Material Transactions A, 2006, 37A(6): 1819—1824.
- [7] GB/T9451—2005, 钢件薄表面总硬化层深度或有效硬化层深度的测定[S].

- [8] 李炯辉. 金属材料金相图谱下册[M]. 北京: 机械工业出版社, 2006: 1323—1324.
- [9] 安闻讯, 邓春龙, 杜敏, 等. 低合金钢实海腐蚀电化学阻抗谱研究[J]. 装备环境工程, 2009, 6(1): 17—20.
- [10] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 161.