

奥氏体不锈钢低温渗碳硬化处理后的化学亮化处理

王扬亚, 赵程

(青岛科技大学 机电工程学院, 山东 青岛 266061)

摘要:目的 研究一种化学方法对经过低温离子渗碳后的奥氏体不锈钢表面进行亮化处理。方法 采用酸洗(草酸 180~200 g/L, 硫脲 10~15 g/L, OP-10 10~15 mL/L, 温度为 70 ℃, 时间为 3 min)、除积炭(邻二氯苯 610 g/L, 水 30 g/L, 氢氧化钠 20 g/L, 油酸 100 g/L, 甲酚 240 g/L, 处理温度为 70 ℃, 在超声波中清洗 120 min)、碱洗(氢氧化钠 110 g/L, 碳酸钠 110 g/L, 高锰酸钾 50 g/L, 溶液温度为 70 ℃, 在超声波中清洗 30 min)、再酸洗(草酸 180~200 g/L, 硫脲 10~15 g/L, OP-10 10~15 mL/L, 溶液温度为 70 ℃, 在超声波中清洗 1 min)的化学处理过程, 对低温离子渗碳硬化处理后的 316 L 奥氏体不锈钢表面进行亮化处理, 并对亮化处理前后硬化层的组织结构、厚度、硬度及耐蚀性能进行比较。结果 硬化处理后的不锈钢经过化学亮化处理过程, 就可以比较彻底地去除硬化层表面的黑膜, 恢复不锈钢的本色。结论 化学表面亮化处理后, 不锈钢渗碳硬化层的损失量比较小, 去除黑膜后的不锈钢表面表现出很好的耐蚀性能。

关键词: 316L 奥氏体不锈钢; 低温离子渗碳; 黑膜; 化学亮化处理; 耐蚀性能

中图分类号: TG175.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)01-0106-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.01.017

Chemical Brightening Treatment of Austenitic Stainless Steel after Low-temperature Plasma Carburizing

WANG Yang-ya, ZHAO Cheng

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China)

ABSTRACT: **Objective** To study the method of chemical brightening treatment for austenitic stainless steel after low-temperature plasma carburizing. **Methods** This paper adopted chemical treatment method to brighten the surface of the carburized 316L austenite stainless steel. The chemical treatments included acid-washing (180~200 g/L of oxalic acid, 10~15 g/L of thiourea, 10~15 mL/L of OP-10, the temperature was 70 ℃, the time was 3 minutes), removing accumulated carbon (610 g/L of orthodichlorobenzene, 30 g/L of water, 20 g/L of sodium hydroxide, 100 g/L of oleic acid, 240 g/L of cresol, the temperature was 70 ℃, ultrasonic cleaning for 120 minutes), alkali-washing (110 g/L of sodium hydroxide, 110 g/L of sodium carbonate, 50 g/L of potassium permanganate, the temperature was 70 ℃, ultrasonic cleaning for 30 minutes) and acid-washing (180~200 g/L of oxalic acid, 10~15 g/L of thiourea, 10~15 mL/L of OP-10, the temperature was 70 ℃, ultrasonic cleaning for 1 minute). Austenite stainless steel after low-temperature plasma surface hardening was brightened by means of chemical method. The thickness, microstructure,

收稿日期: 2015-10-08; 修订日期: 2015-10-18

Received: 2015-10-08; Revised: 2015-10-18

作者简介: 王扬亚(1990—), 男, 山东人, 硕士, 主要从事表面工程技术研究。

Biography: WANG Yang-ya(1990—), Male, from Shandong, Master, Research focus: surface engineering technology.

通讯作者: 赵程(1952—), 男, 山东人, 教授, 博士生导师, 主要从事表面工程技术研究。

Corresponding Author: ZHAO Cheng(1952—), Male, from Shandong, Professor, Doctoral tutor, Research focus: surface engineering technology.

microhardness and corrosion resistance of the samples before and after brightening were compared. **Results** Experimental results showed that the chemical brightening could restore its original color of the hardened stainless steel. **Conclusion** The thickness and surface hardness of the hardened layer decreased slightly after chemical brightening. However, the corrosion-resistant property was much better than that of the sample before chemical brightening.

KEY WORDS: 316L austenite stainless steel; low-temperature plasma carburizing; black film; chemical brightening treatment; corrosion resistance

奥氏体不锈钢除耐氧化性酸介质的腐蚀外,如果含有 Mo, Cu 等元素还能耐硫酸、磷酸以及甲酸、醋酸、尿素等的腐蚀。此类钢中的含碳量若低于 0.03% 或含 Ti, Ni, 就可显著提高其耐晶间腐蚀性能。由于奥氏体不锈钢具有全面的和良好的综合性能,在各行各业中获得了广泛的应用。文中出现的 316L 不锈钢因其较低的含碳量,更耐蚀且易热处理,广泛应用于化学加工设备、核能发电机等方面。

低温离子渗碳技术可以改善奥氏体不锈钢表面力学性能,且不会降低其耐蚀性能^[1-4]。奥氏体不锈钢经过低温离子渗碳处理后,其表面硬度和耐磨性可以显著提高,同时不锈钢的抗疲劳性能和耐孔蚀性也有很大的提高^[5-9]。奥氏体不锈钢在低温离子渗碳硬化处理后表面会生成一层黑色薄膜,这层黑膜严重影响了不锈钢的美观,且其耐蚀性能也受到较大影响,所以需要对其进行去除黑膜的表面处理,从而恢复其不锈钢本来颜色,并在一定程度上提高耐蚀性。贺芳等人用电化学方法对低温离子渗碳后的不锈钢零件进行了表面亮化处理^[10-14],虽然达到了亮化处理的目的,但电化学腐蚀速度比较难控制,不锈钢表面硬化层的损失比较大,而且受电场效应的影响,边角部位硬化层的损失更大。本项研究是利用化学处理的方法对低温离子渗碳后的奥氏体不锈钢表面进行亮化处理,找出化学亮化处理工艺路线和配方,并研究亮化处理前后奥氏体不锈钢表面的硬度、硬化层厚度,以及其耐蚀性能的变化。

1 实验

1.1 实验材料

试验材料采用 316 L 奥氏体不锈钢,其化学成分(以质量分数计)为: C ≤ 0.03%, Si ≤ 0.75%, Mn ≤ 2.00%, P ≤ 0.045%, S ≤ 0.030%, Ni 10.0% ~ 14.0%, Cr 16.0% ~ 18.0%, Mo 2.0% ~ 3.0%。试验所用化学试剂均为分析纯。

1.2 低温离子渗碳试样的制备

用酒精清洗 316L 不锈钢试样表面,然后将试样放入离子热处理实验装置^[5]中进行低温离子渗碳处理。不锈钢低温离子渗碳的工艺参数:渗碳温度为 500 ℃,渗碳气氛为 95% H₂+5% CH₄,真空室内工作压力为 300 Pa,渗碳保温时间为 6 h。

1.3 表征与测试

在体视显微镜下观察亮化处理前后的不锈钢表面形貌。金相试样经切割、镶嵌、磨制、抛光后,用 50% HCl+25% HNO₃+25% H₂O 溶液腐蚀,在 YH-1368 型蔡司金相显微镜下观察渗碳层横截面的显微组织。渗碳层横截面的显微硬度是在 HVS-1000 型显微硬度计上测定,所加载荷为 50 g,加载时间为 10 s。用 TD73000 型电化学测试仪测定亮化处理前后试样表面的阳极极化曲线,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),溶液为 3% NaCl,扫描速度为 1 mV/s,辅助电极为 Pt 电极。

2 结果与讨论

2.1 亮化处理配方、工艺及过程

奥氏体不锈钢低温离子渗碳后,不锈钢表面生成了一层由铁和铬的碳、氮、氧复合化合物以及碳组成的黑膜^[10],替代了原来不锈钢表面上的钝化膜。亮化过程就是利用纯化学法逐步去除这层黑膜。经过数次实验研究证明,用化学法对低温离子渗碳不锈钢进行亮化处理需要经过酸洗预处理、除积碳、碱洗和酸洗等过程。

2.1.1 酸洗预处理

酸洗预处理的目的是除掉黑膜中的部分氧化物,为下一步化学处理做准备。酸洗预处理液采用酸性较小的草酸,同时加入硫脲以及 OP-10,起抗腐蚀和抗过度氧化的作用。经试验确定,酸洗预处理的配方和工艺为:草酸 180 ~ 200 g/L,硫脲 10 ~ 15 g/L,OP-

10 10 ~ 15 mL/L, 温度为 70 ℃, 时间为 3 min。

2.1.2 除积碳

文献[4]的试验证明, 奥氏体不锈钢低温离子渗碳后的黑膜中含有单质的 C。在酸洗预处理后, 黑膜表面会沉积一层碳, 如果不把这层碳去除, 将会影响到后面的亮化处理。由于碳的化学稳定性极佳, 必须用有强溶解能力的有机溶剂组成的专用除碳剂去除^[15-16]。经多次试验, 确定除积碳配方及工艺为: 邻二氯苯 610 g, 水 30g, 氢氧化钠 20 g, 油酸 100 g, 甲酚 240 g, 处理温度为 70 ℃, 在超声波中清洗 120 min。

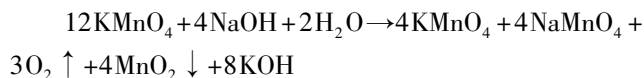
2.1.3 碱洗

碱洗的目的是使不锈钢表面的黑膜变得疏松, 以利于下一步的酸洗。经多次试验, 碱洗的配方为: 氢氧化钠 110 g/L, 碳酸钠 110 g/L, 高锰酸钾 50 g/L。碱洗工艺: 溶液温度为 70 ℃, 超声波清洗 30 min。

在碱洗溶液中, KMnO_4 可快速分解, 其反应式为:

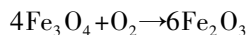
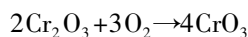


合并三式:

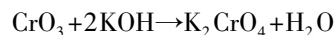


由此可见, 碱性高锰酸钾溶液经上述化学反应后, 实际上存在高锰酸钾、锰酸盐、不溶性二氧化锰、氢氧化钾、氢氧化钠和高锰酸钾分解产生的氧等多种物质, 其作用实际上是这些物质作用的综合效果。

黑膜中存在难酸洗的低价金属氧化物 Cr_2O_3 , Fe_2O_3 等, 用一般的酸洗方法难于除去, 若将试样预先在碱性高锰酸钾溶液中处理, 则该处理液能放出氧, 把这些难溶于酸的低价氧化物转化为高价氧化物:



生成的 CrO_3 进一步与溶液中的碱反应:



经过碱洗处理后的不锈钢要继续进行酸洗才能最终去除不锈钢表面的黑膜。

2.1.4 酸洗

经过前面的化学处理后, 低温离子渗碳不锈钢表面的光亮度已经有所提高, 再进行一次酸洗后就可以彻底去除不锈钢表面的氧化物, 得到不锈钢本来的颜色。该酸洗的配方和工艺为: 草酸 180 ~ 200 g/L, 硫脲 10 ~ 15 g/L, OP-10 10 ~ 15 mL/L, 溶液温度为 70

℃, 超声波清洗 1 min。

2.2 表面形貌分析

图 1 是经过低温离子渗碳处理的奥氏体不锈钢和经过化学亮化处理后的外观照片。可以看出, 不锈钢卡套经过低温离子渗碳后, 表面呈均匀的黑褐色; 经过化学亮化处理后, 低温离子渗碳不锈钢又恢复了原有的不锈钢颜色。在对不锈钢卡套的化学亮化过程中, 只是均匀地剥离了表面的黑膜, 并未对卡套本身造成影响, 所以整个过程中卡套没有变形, 尺寸精度得到保证。

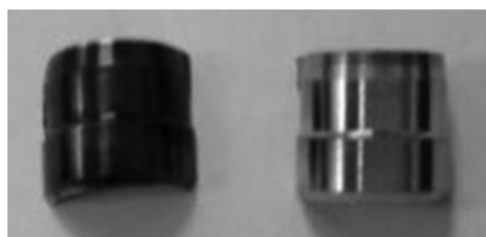
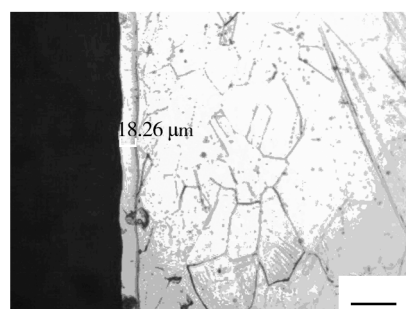


图 1 低温离子渗碳不锈钢以及经亮化处理后的外观照片

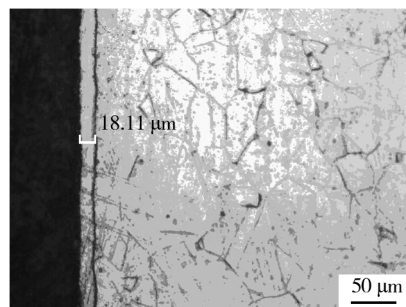
Fig. 1 The appearance of austenitic stainless steel after carburizing at low temperature and brightening

2.3 硬化层组织

图 2 是低温离子渗碳奥氏体不锈钢化学亮化处理前后横截面的金相照片。可以看出, 低温离子渗碳



a 亮化前



b 亮化后

图 2 亮化处理前后试样横断面金相照片

Fig. 2 Metallographic photos of cross-section of the sample before (a) and after (b) brightening

后不锈钢表面有一层组织均匀致密,厚度均匀一致的硬化层,厚度约为 $18.26\ \mu\text{m}$,经浸蚀后呈白亮色,显然比基材更耐腐蚀。经化学亮化处理,渗碳层的厚度减薄为 $18.11\ \mu\text{m}$,组织状态没有发生变化,厚度仍均匀一致。这说明化学亮化处理不仅恢复了低温离子渗碳零件的表面颜色,而且最大可能地保留了硬化层的厚度。

2.4 显微硬度分析

图3是化学亮化处理前后低温离子渗碳不锈钢硬化层横截面的硬度分布曲线。经低温离子渗碳处理的不锈钢表面表现出很高的表面硬度,并且整个渗碳层表现为一定平缓的硬度梯度。经化学亮化处理后,低温离子渗碳硬化不锈钢表面的硬化层被均匀地溶解一部分,硬化曲线较之前有稍许下降。

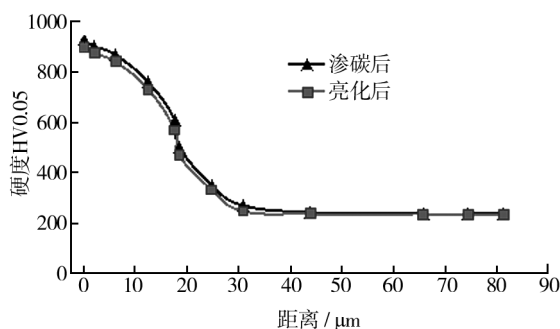


图3 亮化处理前后渗碳不锈钢横断面硬度分布对比

Fig. 3 Hardness distribution of carburized steel samples before and after electrochemical brightening

2.5 耐蚀性分析

图4为316L不锈钢和化学亮化处理前后低温离子渗碳奥氏体不锈钢表面的阳极极化曲线。自腐蚀电位是被自腐蚀电流所极化的阳极反应和阴极反应

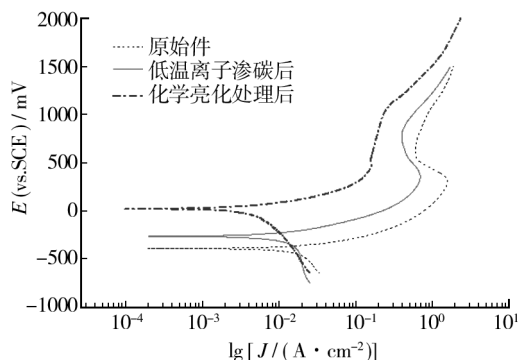


图4 316L不锈钢和化学亮化处理前后不锈钢的阳极极化曲线
Fig. 4 Anodic polarization curves of 316L steel and carburized stainless steel before and after brightening

的混合电位,此时金属上发生的共轭反应是金属的溶解及去极化剂的还原。金属腐蚀的倾向可以从自腐蚀电位的高低反映出来,自腐蚀电位越高,材料的耐蚀性能越好。从图4中可以看出,316L不锈钢的自腐蚀电位最低,经低温离子渗碳处理后其自腐蚀电位略有提高,而经化学亮化处理后,其自腐蚀电位最高。这表明低温离子渗碳硬化处理后不锈钢表面的耐蚀性经化学亮化处理后得到进一步提高。

3 结论

1) 奥氏体不锈钢低温离子渗碳硬化处理后工件表面会形成一层黑色薄膜,这层黑膜破坏了不锈钢原有的亮银色,而且不锈钢表面的耐蚀性能也受到了影响。经过化学亮化处理后,不仅可以恢复低温渗碳不锈钢表面原有的颜色,而且耐蚀性能也得到较大的提高。

2) 与电化学亮化处理方法相比,化学亮化处理的硬化层损失少,可操作性强。

3) 利用化学亮化处理技术对离子渗碳后的奥氏体不锈钢进行表面亮化处理,可以在不锈钢表面渗碳层硬度和深层厚度较小损耗的前提下完全除去表面黑膜,恢复不锈钢原有颜色,而且低温离子渗碳奥氏体不锈钢表面的耐蚀性还可以得到进一步提高。这对于要求应用在恶劣腐蚀环境中的奥氏体不锈钢具有重要意义。

参考文献

- [1] 孙金全,崔洪芝,赫庆坤,等. 不锈钢低温渗氮/渗碳 S 相渗层技术的研究进展[J]. 热处理技术与装备,2013,34(6):10—15.
SUN Jin-quan, CUI Hong-zhi, HAO Qing-kun, et al. The Progress of Study on S-phase Technology by Low Temperature Nitriding/Carburizing of Stainless Steel[J]. Heat Treatment Technology and Equipment, 2013, 34(6): 10—15.
- [2] WILLIAMS P C, COLLINS S R. Mechanical Design Using Low Temperature Carburization [J]. Solid-State Phase Transformations, 2008, 60: 27—30.
- [3] MARTIN F J, LEMIEUX E J, NEW BEAR T M, et al. Carburization-Induced Passivity of 316L Austenitic Stainless Steel[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2007, 10(12): 76—78.
- [4] ERNST F, CAO Y, MICHAL G M, et al. Carbide Precipitation in Austenitic Stainless Steel Carburized at Low Tempera-

- ture[J]. Act Material, 2007, 55: 1895—1906.
- [5] 赵程, 刘伟. 离子渗碳温度对 316L 不锈钢渗层组织和性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2009, 30(6): 87—90.
- ZHAO Cheng, LIU Wei. Influence of Plasma Carburizing Temperature on Microstructure and Properties of Carburized Layer for AISI 316L Stainless Steel[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2009, 30(6): 87—90.
- [6] MICHAL G M, ERNST F, HEUER A H. Carbon Para-equilibrium in Austenitic Stainless Steel[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2006, 37: 1819—1824.
- [7] UEDA Y, KANAYAMA N, ICHI K, et al. Metallurgical Characteristics of the Plasma (ion)-Carburized Layer of Austenitic Stainless Steel SUS 316L[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 193: 50—54.
- [8] SUN Y. Kinetic of Low Temperature Plasma Carburizing of Austenitic Stainless Steels[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2005, 168—189.
- [9] 赵程. 奥氏体不锈钢的低温离子氮碳共渗研究[J]. 中国表面工程, 2003(5): 23—26.
- ZHAO Cheng. Plasma Nitrocarburizing of Austenitic Stainless Steel at Low Temperature[J]. China Surface Engineering. 2003(5): 23—26.
- [10] 贺芳, 赵程. 奥氏体不锈钢低温离子渗碳后的亮化处理[J]. 电镀与精饰, 2009, 31(2): 9—11.
- HE Fang, ZHAO Cheng. Brightening Treatment of Austenitic Stainless Steel after Plasma Carburizing[J]. Plating & Finishing, 2009, 31(2): 9—11.
- [11] 贺芳. 低温离子渗碳奥氏体不锈钢表面亮化处理的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2009.
- HE Fang. Study on Brightening Treatment of Austenitic Stainless Steel after Low Temperature Plasma Carburizing [D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2009.
- [12] ZHAO C, LI C X, DONG H, et al. Study on the Active Screen Plasma Nitriding and Its Nitriding Mechanism[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(6): 2320—2325.
- [13] LIN Chi-cheng, HU Chi-chang. Electropolishing of 304 Stainless Steel; Surface Roughness Control Using Experimental Design Strategies and a Summarized Electropolishing Model[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53: 3356—3363.
- [14] HRYNIEWICZ T, ROKICKI R, ROKOSZ K. Surface Characterization of AISI 316L Biomaterials Obtained by Electropolishing in a Magnetic Field[J]. Surface and Coatings Technology. 2002(9): 1668—1673.
- [15] 魏竹波, 周继维. 金属清洗技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- WEI Zhu-bo, ZHOU Ji-wei. Metal Cleaning Technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- [16] 姚庆峰, 郭见春, 管从胜. 不锈钢室温化学抛光研究[J]. 电镀与精饰, 2000, 22(2): 29—32.
- YAO Qing-feng, GUO Jian-chun, GUAN Cong-sheng. A Study on Stainless Steel Chemical Polishing at Room Temperature[J]. Plating & Finishing, 2000, 22(2): 29—32.