

不锈钢表面低温热扩渗层稳定性研究进展

刘瑞良¹, 石宇¹, 杨前程¹, 闫牧夫²

(1. 哈尔滨工程大学 a. 材料科学与化学工程学院 b. 超轻材料与表面技术教育部重点实验室, 哈尔滨 150001; 2. 哈尔滨工业大学 a. 材料科学与工程学院 b. 金属精密热加工国家级重点实验室, 哈尔滨 150001)

摘要: 概述了典型低温热扩渗技术种类与特点, 归纳了低温热扩渗技术研究材料体系以及合金元素对不锈钢表面低温热扩渗层的形成及稳定性的影响。重点综述了奥氏体不锈钢表面低温热扩渗层制备技术和“膨胀” γ 相层稳定性研究的发展现状和取得的成果, 包括奥氏体不锈钢表面低温渗氮技术制备的含氮“膨胀” γ 相层, 低温渗碳技术制备的含碳“膨胀” γ 相层, 以及低温氮碳共渗和低温渗氮+低温渗碳或低温渗碳+低温渗氮复合技术制备的含氮、碳“膨胀” γ 相层等低温热扩渗层的稳定性及其合金元素影响的研究现状, 包括气体法、液体法、等离子体法和等离子体湮没注入法等。同时归纳了 Co-Cr 合金、高熵合金、马氏体不锈钢和铁素体不锈钢等材料表面低温热扩渗层的制备及“膨胀” α 相层热稳定性的研究现状。基于不锈钢表面低温热扩渗层制备和热稳定性研究现状的分析, 展望了未来不锈钢表面低温热扩渗领域, 特别是低温热扩渗层稳定性的研究发展方向。

关键词: 不锈钢; 低温热扩渗; “膨胀” γ 相; “膨胀” α 相

中图分类号: TG156. 8; TG142. 71 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)11-0124-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.11.012

Research Progress on Stability of Low Temperature Thermal Diffusion Layer on Stainless Steel Surface

LIU Rui-liang¹, SHI Yu¹, YANG Qian-cheng¹, YAN Mu-fu²

(1. a. School of Materials Science and Chemical Engineering, b. Key Laboratory of Superlight Material and Surface Technology of Ministry of Education, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China;

2. a. School of Materials Science and Engineering, b. National Key Laboratory for Precision Hot Processing of Metals, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

ABSTRACT: The types and characteristics of typical low temperature thermal diffusive technologies were overviewed. The material system of low temperature thermal diffusion technology and the effect of alloying elements on the formation and stability of low temperature thermal diffusion layer on stainless steel surface were summarized. The development status and achievements of preparation technology for low temperature thermal diffusion layer on austenitic stainless steel surface and the stability of “expanded” γ phase layer were emphasized, including nitrogen-containing “expanded” γ phase layer prepared by low

收稿日期: 2019-02-23; 修订日期: 2019-04-28

Received: 2019-02-23; Revised: 2019-04-28

基金项目: 国家自然科学基金 (51871071, 51401062); 黑龙江省科学基金项目 (LH2019E029); 金属精密热加工国家级重点实验室基金 (614290903061808)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51871071, 51401062); Natural Science Foundation of Heilongjiang Province (LH2019E029); National Key Laboratory for Precision Hot Processing of Metals (614290903061808)

作者简介: 刘瑞良 (1983—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为金属材料强韧化及其表面改性。邮箱: liurui-liang@hrbeu.edu.cn

Biography: LIU Rui-liang (1983—), Male, Ph. D. Lecturer, Research focus: strengthening and toughening of metal material and its surface modification. E-mail: liurui-liang@hrbeu.edu.cn

temperature nitriding technology, carbon-containing “expanded” γ phase layer prepared by low temperature carburizing technology, as well as nitrogen and carbon-containing “expanded” γ phase layer prepared by low temperature nitrocarburizing, low temperature nitriding + low temperature carburizing or low temperature carburizing + low temperature nitriding composite technologies. The stability of low temperature diffusion layers and the influence of alloying elements were also reviewed, including gas method, liquid method, plasma method and plasma annihilation injection method. At the same time, the preparation technologies of low temperature thermal diffusion layer on Co-Cr alloy, high-entropy alloy, martensitic stainless steel and ferritic stainless steel as well as the research status of stability of “expanded” α phase layer were reviewed. Based on the analysis of the research status of preparation and thermal stability of low temperature thermal diffusion layer on stainless steel surface, the future research directions in the field of low temperature thermal diffusion layer on stainless steel surface, especially the stability of low temperature thermal diffusion layer, are prospected.

KEY WORDS: stainless steel; low temperature thermal diffusion technology; “expanded” γ phase; “expanded” α phase

采用低温渗氮/渗碳/氮碳共渗等热扩渗技术可在不锈钢等合金表面形成过饱和含氮碳“膨胀” γ 相(简称为 γ_N 、 γ_C 、 m 或 S 相)层^[1-4]或含氮碳“膨胀” α 相(简称为 α_N 、 α_C 或 α'_N 、 α'_C 相)层^[5-9], 综合性能优良, 成为表面工程领域的研究热点。其技术类型逐渐由低温等离子体渗氮扩展到低温渗碳^[2,10]、低温氮碳共渗^[6,11]、低温渗氮+低温渗碳复合^[12]、低温渗碳+低温渗氮复合^[13]以及低温稀土共渗^[14-16]等。技术方法涉及气体法、液体法、等离子体法、等离子体浸没离子注入法以及等离子体活化屏法等^[3,9,17-18]。研究的材料类型由早期的奥氏体型不锈钢拓展到马氏体型、铁素体型、沉淀硬化型以及双相不锈钢^[5,6,8,14-16,19], 后又拓展到Co-Cr合金^[20]和高熵合金^[21]等材料体系。

1 低温热扩渗层制备技术研究发展现状

1.1 技术类型及特点

通常, 不锈钢在常规渗氮处理条件下($>500\text{ }^{\circ}\text{C}$), 耐磨性提高的同时耐蚀性会明显下降, 失去了不锈钢本身的优势^[22]。1985年, 大连理工大学张仲麟教授和英国伯明翰大学BELL T^[23]发现奥氏体不锈钢在低温下处理($<460\text{ }^{\circ}\text{C}$)时, 由于生成了“膨胀奥氏体”相(γ_N 相), 提高了其表面硬度的同时, 不降低其耐蚀性。同期, 日本学者ICHII K^[24]也发现了这一现象, 并对其进行了相结构分析, 并第一次将其称为“ S 相”。基于这种“低温处理使氮原子过饱和固溶形成过饱和固溶体, 而不形成铬的氮化物”的思想/理念, 研究者们在全世界范围内迅速掀起了不锈钢低温渗氮的研究热潮。

研究表明, 奥氏体不锈钢低温渗氮温度一般低于 $460\text{ }^{\circ}\text{C}$, 在 $300\sim 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间, 所形成的含氮膨胀奥氏体相(γ_N 相)层厚度约 $20\text{ }\mu\text{m}$ 左右, 氮原子数分数可达25%, 渗层硬度可达 $1500\text{HV}_{0.025}$, 硬度分布呈“陡降”趋势。涉及的方法包括气体渗氮、等离子浸没离

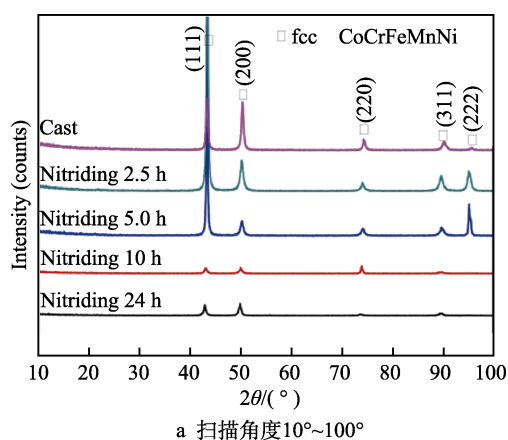
子注入、等离子体(离子)渗氮、活性屏渗氮等^[1-4,21]。在国内, 大连理工大学董闯教授和雷明凯教授等在该领域做出了大量有意义的研究工作^[2,4]。奥氏体不锈钢的低温渗碳工艺可以在更高的温度下进行, 在 $350\sim 520\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间, 渗层可达 $45\text{ }\mu\text{m}$ 以上, 碳的质量分数约12%, 渗层硬度可达 $1100\text{HV}_{0.025}$, 硬度分布呈梯度变化^[10]。低温渗氮+低温渗碳复合^[12]、低温渗碳+低温渗氮复合^[13]、低温氮碳共渗^[11]以及低温稀土共渗^[14-15]等处理温度为 $300\sim 450\text{ }^{\circ}\text{C}$, 渗层厚度约 $20\sim 30\text{ }\mu\text{m}$, 渗层硬度可达 $2000\text{HV}_{0.025}$, 硬度分布呈梯度变化。

1.2 材料类型及拓展

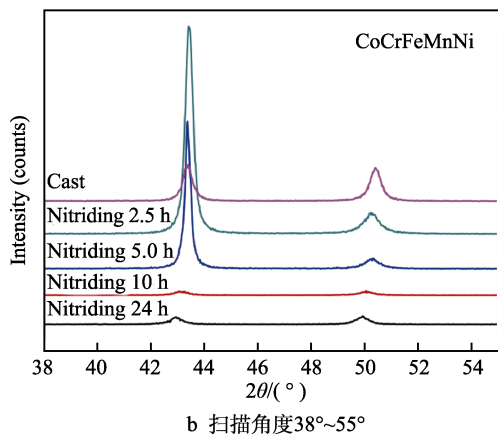
从研究的材料类型上看, 前期的研究对象主要是奥氏体不锈钢, 对其他类型的不锈钢, 如马氏体不锈钢、铁素体不锈钢以及双相不锈钢等体心立方结构合金方面的研究较少。其中, 关于马氏体不锈钢的研究可追溯到1993年, 英国赫尔大学LEYLAND A等^[25]对17-4PH不锈钢进行了包括低温渗氮/渗碳的研究。随后美国东北大学的MARCHEV K等^[26]研究了AISI410不锈钢在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 渗氮后的性能, 结果发现, 经低温渗氮后, 不锈钢具有良好的耐磨性, 摩擦系数低至0.1以下。但以上研究均未提出“膨胀” α 相的概念。直至2003年, 韩国学者KIM S K等^[5]采用低压射频等离子体渗氮技术对AISI420马氏体不锈钢进行了处理, 并率先仿照奥氏体不锈钢低温处理后获得的“膨胀奥氏体”相, 提出了“膨胀马氏体”相的概念(记为 α_N 相)。随后, 阿根廷学者CORENGIA P等^[6]采用直流脉冲等离子体渗氮的方法对AISI420马氏体型不锈钢进行了改性处理, 认为在 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下形成的是“膨胀铁素体”相(标记为 α_N)。英国伯明翰大学DONG H和LI C X等^[7,27]对马氏体不锈钢进行低温离子渗氮的研究表明, 可以在马氏体不锈钢表面获得“膨胀马氏体”相(标记为 α_N)和少量 $\gamma'-\text{Fe}_4\text{N}$ 相。浙江大学王小祥教授等^[9]研究了00Cr12Ni9Mo4Cu2Ti马氏体不锈钢等离子体渗氮层的组织和性能, 结果表明, 在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 渗氮时, 生成的主要是含氮的过饱和

固溶体 α_N 。笔者近期的研究表明^[14-16], 对 17-4PH 不锈钢等马氏体型不锈钢进行低温稀土氮碳共渗处理, 可以在低于 460 °C 时获得主要含氮碳“膨胀” α 相 (α'_N) 的改性层, 综合性能优良。

此外, 英国伯明翰大学 LI X Y 和 BUHAGIAR J 等^[18,28]对面心立方结构 Co-Cr 合金进行了低温渗碳和低温渗氮研究, 表明 Ni 元素不是形成 S 相的必要条件, 但是会有利于 S 相的形成。近年来, 研究者对含间隙原子 (氮、碳) 的高熵合金产生了兴趣, 成为高熵合金领域的研究热点^[19,29-30]。其中兰州理工大学李福顺等^[19]研究了气体渗氮对面心立方结构 CoCrFeMnNi 合金微观组织和显微硬度的影响。结果表明, CoCrFeMnNi 高熵合金在温度 1200 °C、气压 0.1 MPa、 N_2 气氛中进行气体渗氮后, 氮原子在合金中实现了固溶, 产生了晶格畸变现象 (如图 1 所示)。随渗氮时间的增加, 氮起到间隙固溶强化的作用增大, 合金表面显微硬度也逐渐增大。当渗氮时间为 24 h 时, 合金中析出氮化物, 显微硬度值进一步提高至 266HV_{0.1}, 与 304 不锈钢相当。在 1 mol/L H_2SO_4 和 3.5% NaCl 溶液中, 渗氮 CoCrFeMnNi 合金的耐均匀腐蚀和抗 Cl⁻ 腐蚀性能优于铸态合金, 且随渗氮时间的延长, 合金的耐腐蚀性能提高。



a 扫描角度10°~100°



b 扫描角度38°~55°

图1 CoCrFeMnNi 高熵合金渗氮后的 XRD 图谱^[19]

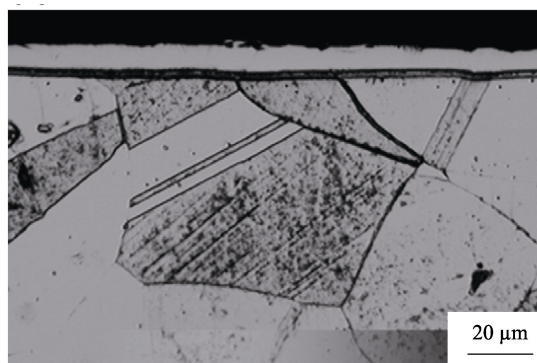
Fig.1 XRD patterns of nitrided CoCrFeMnNi high-entropy alloy: a) scanning angle 10°~100°; b) scanning angle 38°~55°^[19]

1.3 合金中的元素对低温热扩渗层组织结构和性能影响研究

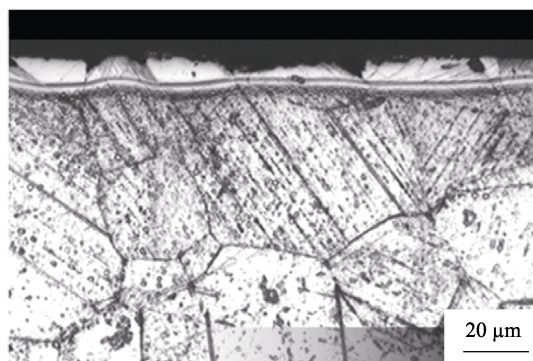
越来越多的研究表明, 合金元素对低温热扩渗层的组织结构和性能有显著影响。其中, 英国伯明翰大学 BUHAGIAR J 等^[28]对含 Ni 不锈钢 (316LVM) 和无 Ni 不锈钢 (P558) 进行了低温渗氮和渗碳处理。结果表明, 无论是否含 Ni, 都可在不锈钢表面获得 S 相层, 且 Ni 元素有利于均匀单一含氮 S 相和含碳 S 相的形成, 但是 Ni 有利于氮的扩散, 而不利于碳的扩散 (如图 2 和图 3 所示)。

印度学者 SARAVANAN P、日本学者 TSUJIKAWA M 和韩国学者 LEE I 等^[31-33]研究了 Mo 元素对含氮 S 相的影响。其中对含 Mo 不锈钢 (316L) 和不含 Mo 不锈钢 (304L) 进行低温注入氮的研究结果表明, Mo 元素增强了等离子体浸没离子注入氮层的耐点蚀性能。如图 4 所示, 可见含 Mo 不锈钢表面获得的含氮 S 相的耐点蚀性更好。

笔者近期对 1Cr17 和 1Cr17Ni2 等具有体心立方结构的不锈钢表面低温渗碳和低温渗氮进行了研究^[34]。结果表明, Ni 元素对不锈钢表面“膨胀” α 相的组织结构和性能有重要影响, 且合金元素的作用对阐明“膨胀” α 相的形成机制至关重要。



a 含Ni不锈钢



b 无Ni不锈钢

图2 不锈钢表面低温渗氮层金相组织^[28]

Fig.2 Microstructure of low temperature nitrided layer on stainless steel: a) stainless steel with Ni element; b) stainless steel without Ni element

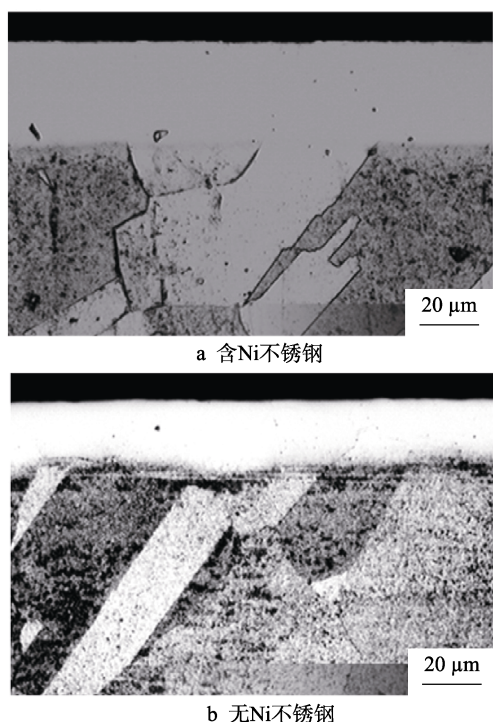
图 3 不锈钢表面低温渗碳层金相组织^[28]

Fig.3 Microstructure of low temperature carburized layer on stainless steel: a) stainless steel with Ni element; b) stainless steel without Ni element^[28]

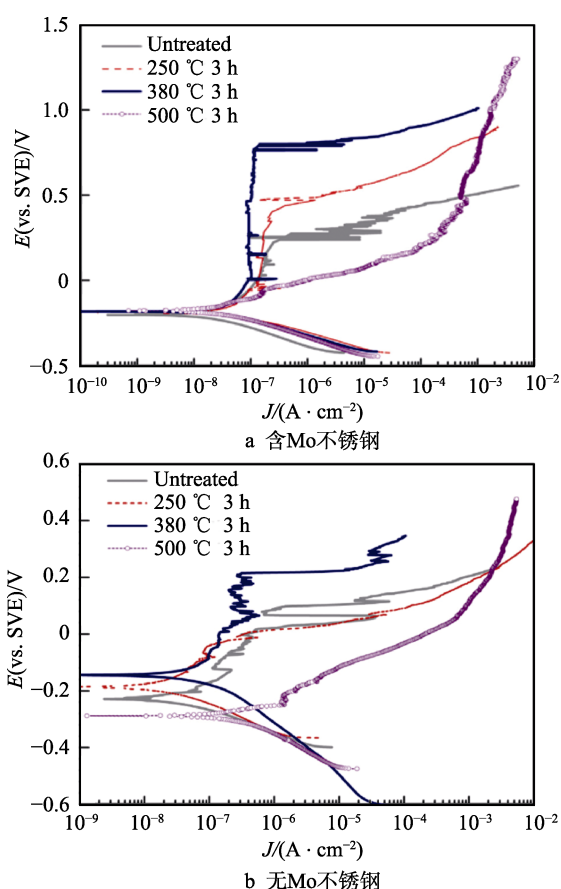


图 4 不锈钢表面低温等离子体浸没离子注入氮层极化曲线^[31]
Fig.4 Polarization curves of nitrated layer on stainless steel by plasma immersion ion implantation: a) stainless steel with Mo element; b) stainless steel without Mo element^[31]

2 低温热扩渗层的稳定性研究现状

在不锈钢表面过饱和“膨胀” γ 相(S相)的热稳定性方面,捷克研究者 JIRÁSKOVÁ Y 等^[35]率先研究了含氮膨胀奥氏体的热稳定性能。结果表明,面心立方结构不锈钢 X6CrNiTi1810 表面的低温渗氮层(主要是含氮膨胀奥氏体相)在 250 °C 即会发生相结构变化。随后英国、土耳其、美国、德国、阿根廷、埃及、丹麦和中国的研究者先后进行了相关研究。

英国伯明翰大学 LI X Y^[36]等采用等温退火的方法研究了 AISI316 奥氏体不锈钢表面含碳 S 相的稳定性。结果表明, S 相具有亚稳性,当在一定温度下进行长时间的热退火时,含碳 S 相将发生分解反应生成碳化铬。相应地,硬度和耐腐蚀性也会发生变化,并初步建立了 S 相的等温转变图,如图 5 所示。

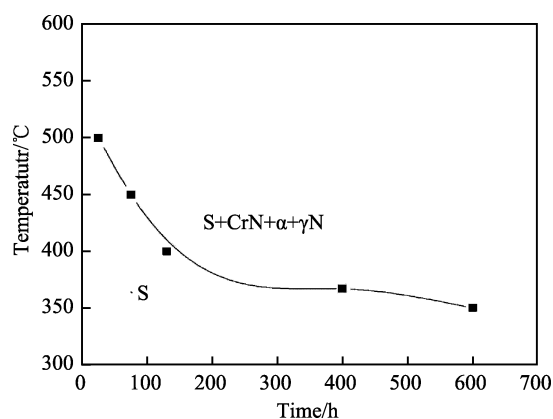
图 5 含氮 S 相在 350~500 °C 的等温转变图^[36]

Fig.5 Isothermal transformation diagram of nitrogen S phase at 350~500 °C^[36]

丹麦科技大学 SOMERS M A J 等^[37]将差热分析(DTA)和热重分析法用于分解反应分析,并将 X 射线衍射用于相分析,研究了低温气体渗氮 AISI 304L 和 AISI 316L 不锈钢在惰性(N_2)和还原气氛(H_2)中的热稳定性。结果表明,退火后有 CrN 析出,并获得了 AISI 304L 和 AISI 316 表面“膨胀”奥氏体的等温稳定图。

阿根廷学者 MOLLEJA J G 等^[38]研究了 S 相在高温和高能脉冲离子束辐照条件下的稳定性,结果表明,膨胀奥氏体相在温度低于 325 °C 时可保持稳定。在 325~504 °C 范围内,随着温度的升高,膨胀奥氏体相的晶格参数呈现逐渐减小的趋势,时间的延长对微观组织几乎无影响。当温度超过 504 °C 后,点阵参数返回材料的奥氏体原始参数。当用脉冲离子束照射时,观察到与膨胀奥氏体对应的晶格参数随脉冲数的增加而逐渐减少。

瑞典学者 MAISTRO G^[39]研究了 904L 和 304L 不锈钢低温渗碳后表面膨胀奥氏体相的热分解情况,并分析了合金元素的影响。结果表明,不同的合金存在

不同的分解路线。由于表面光洁度不同,低合金 304L 不锈钢表面的膨胀奥氏体相分别服从共析或混合型分解路线,最终的结构是一层厚的铁素体与微细分散的富铬碳化物和少量残余奥氏体相,如图 6 所示。

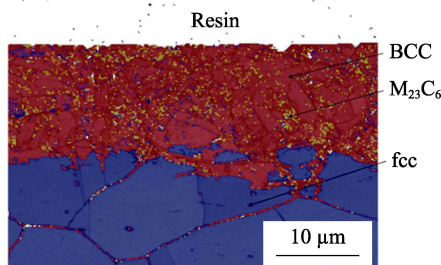


图 6 低温渗碳 304L 不锈钢退火后截面 EBSD 相组成图(表面抛光的样品)^[39]

Fig.6 EBSD image of low temperature carburized 304L stainless steel after annealing (sample with polished surface)^[39]

在国内,大连海事大学王亮教授等^[40]研究了 AISI304 不锈钢表面“膨胀”奥氏体相(γ_N 相)的热稳定性,发现 γ_N 相在 450 °C 时将发生分解。在临界温度下, γ_N 相将分解为 CrN 和 α -Fe 相,硬度也发生变化。上海交通大学李伟教授等^[41]研究了含碳 S 相在热场和机械场作用下的行为,结果表明,拉伸应力促进了碳在 S 相中的扩散。在 500 °C 时,含碳的 S 相抗氧化性能不如未处理的 AISI316 不锈钢。在拉伸应力作用下,抗氧化性进一步恶化。

综上所述,经过研究者对奥氏体不锈钢表面 S 相的持续关注和大量研究^[42-45],关于奥氏体不锈钢表面的 S 相已经形成了较为完善的理论体系,为 S 相的实际应用奠定了坚实的理论基础和技术保障,目前, S 相已成功进行了实际生产应用。

另一方面,关于“膨胀” α 相稳定性的影响最早也出现于 1999 年捷克的研究^[35],结果表明,体心立方结构不锈钢 X10CrAl18 表面的渗层在 200 °C 退火时即会发生相结构的变化。随后,德国学者 SCHREIBER G 等^[46]研究了 Fe-13.2Cr 铁素体合金表面低温离子浸没注入氮层的热稳定性,但上述文献中均未明确指出进行的是“膨胀” α 相热稳定性的评价和研究。直至 2016 年,伊朗学者 BANIASADI F 等^[47]正式报道了 17-4 PH 和 13-8Mo PH 不锈钢表面“膨胀马氏体”的热稳定性研究。结果表明,对 17-4 PH 和 13-8Mo PH 两类马氏体不锈钢进行低温气体渗碳处理后,获得了主要有含碳“膨胀马氏体”的渗层。经热处理后,含碳“膨胀马氏体”会生成 Fe_3C 相,其中 17-4 PH 不锈钢表面“膨胀马氏体相”层的热稳定性高于 13-8Mo PH 不锈钢,分解温度分别为 450 °C 和 400 °C。他仅采用俄歇电子能谱测定了碳浓度,采用 X 射线衍射法测试了热处理前后样品的晶体结构,用显微硬度仪测试了其硬度变化情况。

3 展望

1) 处理材料类型及合金元素对低温热扩渗层的影响研究。对奥氏体型不锈钢的研究已经证实了合金中 Cr、Ni、Mo 和 Cu 等元素对“膨胀” γ 相的形成及组织结构和性能具有重要影响。与“膨胀” γ 相的研究相比,对其他类型不锈钢(如马氏体不锈钢)表面低温热扩渗层稳定性的研究较少,缺少系统研究。关于合金元素对“膨胀” α 相形成及热稳定性的影响研究还不够深入,不同介质环境温度场作用下“膨胀” α 相层的组织结构和性能的演变规律以及合金元素的影响机制尚不清楚,因此需要进行系列深入的研究。

2) “膨胀” α 相层稳定性研究。研究表明,无论“膨胀” γ 相,还是“膨胀” α 相,均为亚稳相,因此必须要考虑其服役条件下的热稳定性问题。目前,对“膨胀” γ 相(S 相)的持续关注和大量研究,已为 S 相的实际应用奠定了坚实的理论基础和技术保障。但关于“膨胀” α 相热稳定性的研究仅见少量报道,且不同介质环境温度场作用下“膨胀” α 相层的组织结构和性能的演变规律及合金元素的影响机制尚不清楚,导致使用者对其使用稳定性和可靠性信心不足。因此,为了切实推进“膨胀” α 制备技术在实际装备上的应用,开展相关研究迫在眉睫。

3) 第一性原理计算在低温热扩渗生成相性质和渗层形成机制研究中的应用。随着计算机技术和数值算法的飞速发展,基于密度泛函理论的第一性原理计算方法已成为从原子尺度研究材料的重要手段,特别是在研究材料晶格缺陷、相稳定性和力学性质方面的有效性已被广泛认可^[48-51]。虽然理论研究也受到模型和计算方法及条件的制约,但通过实验研究和第一性原理计算相结合的方法,可以获得较为准确的结果,进而可靠地预测材料性质,指导实验研究,减少实验盲目性,节省人物力资源。因此,可通过计算不同含氮(碳)量的“膨胀” γ 相或“膨胀” α 相的电子结构和性质,结合声子谱的计算,分析不同含氮(碳)量的“膨胀” γ 相或“膨胀” α 相的稳定性。通过计算分析氮(碳)间隙原子和合金元素的交互作用,分析合金元素对相稳定性和氮(碳)扩散行为的影响。

4) 新型材料表征技术在低温热扩渗层组织结构演变规律研究中的应用。随着科学技术的发展进步,一些先进的材料表征方法和手段,如热重与差热分析(TG-DTA)联用技术、EBSD^[52]、三维原子探针(3DAP)或原子探针断层分析术(APT)等,开始用于热扩渗层的表征^[53]。因此,可采用 TG 与 DTA 联用技术,分析低温热扩渗层中“膨胀” γ 相或“膨胀” α 相在高温下的分解动力学及晶型转变,采用 3DAP 结合 EBSD 分析“膨胀” γ 相层或“膨胀” α 相层退火处理前后层内纳米沉淀相、团簇以及晶界、相界的变化情况及元素分布,进而揭示“膨胀” γ 相层或“膨胀” α 相

层中元素的偏聚行为, 以及沉淀相的尺寸、分布和成分变化。

参考文献:

- [1] LARISCH B, BRUSKY U, SPIES H J. Plasma nitriding of stainless steels at low temperatures[J]. Surface and coatings technology, 1999, 116-119: 205-211.
- [2] 李广宇, 雷明凯. 等离子体源渗氮 304L 奥氏体不锈钢改性层的耐蚀性能[J]. 材料热处理学报, 2017, 38(1): 152-158.
LI Guang-yu, LEI Ming-kai. Corrosion resistance of modified layer on 304L austenitic stainless steel prepared by plasma source nitriding[J]. Transactions of materials and heat treatment, 2017, 38(1): 152-158.
- [3] MARCHER K, COOPER C V, BLUCHER J T, et al. Conditions for the formation of a martensitic single-phase compound layer in ion-nitrided 316L austenitic stainless steel[J]. Surface and coatings technology, 1998, 99: 225-228.
- [4] 何欢, 董闯, ZERWIEC T, 等. 晶粒取向对镍基超合金 Inconel690 离子渗氮速率的影响[J]. 材料热处理学报, 2004, 25(6): 79-82.
HE Huan, DONG Chuang, ZERWIEC T, et al. Effect of grain orientation on the nitriding rate of a nickel-based superalloy inconel 690[J]. Transactions of materials and heat treatment, 2004, 25(6): 79-82.
- [5] KIM S K, YOO J S, PRIEST J M, et al. Characteristics of martensitic stainless steel nitrided in a low-pressure RF plasma[J]. Surface and coatings technology, 2003, 163-164: 380-385.
- [6] 赵良峰, 王小祥. 00Cr12Ni9Mo4Cu2Ti 马氏体时效不锈钢离子渗氮组织和性能[J]. 材料热处理学报, 2009, 30(2): 172-177.
ZHAO Liang-feng, WANG Xiao-xiang. Microstructure and properties of plasma nitrided 00Cr12Ni9Mo4Cu2Ti maraging stainless steel[J]. Transactions of materials and heat treatment, 2009, 30(2): 172-177.
- [7] LI C X, BELL T. Corrosion properties of plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel in 3.5% NaCl and 1% HCl aqueous solutions[J]. Corrosion science, 2006, 48: 2036-2049.
- [8] 刘瑞良, 徐昂, 徐宏涛, 等. AISI420 不锈钢表面低温渗氮层组织结构和耐蚀性能[J]. 材料热处理学报, 2017(5): 140-145.
LIU Rui-liang, XU Ang, XU Hong-tao, et al. Microstructure and corrosion resistance properties of low temperature nitrided layer on AISI420 stainless steel [J]. Transactions of materials and heat treatment, 2017(5): 140-145.
- [9] 刘兴龙, 赵彦辉, 蔺增, 等. 弧光离子源耦合轴向磁场等离子体渗氮处理奥氏体不锈钢[J]. 表面技术, 2018, 47(11): 1-8.
LIU Xing-long, ZHAO Yan-hui, LIN Zeng, et al. Plasma nitriding treatment of austenite stainless steel by arc ion source coupled with axial magnetic field[J]. Surface technology, 2018, 47(11): 1-8.
- [10] MICHAL G M, ERNST F, KAHN H, et al. Carbon supersaturation due to paraequilibrium carburization: Stainless steels with greatly improved mechanical properties[J]. Acta materialia, 2006, 54: 1597-1606.
- [11] ZHAO C, LI C X, DONG H, et al. Low temperature plasma nitrocarburising of AISI 316 austenitic stainless steel[J]. Surface and coatings technology, 2005, 191: 195-200.
- [12] TSUIJIKAWA M, YOSHIDA T D, 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.
- [13] SUN Y, HARUMAN E. Influence of processing conditions on structural characteristics of hybrid plasma surface alloyed austenitic stainless steel[J]. Surface and coatings technology, 2008, 202: 4069-4075.
- [14] LIU R L, QIAO Y J, YAN M F, et al. Layer growth kinetics and wear resistance of martensitic precipitation hardening stainless steel plasma nitrocarburized at 460 °C with rare earth addition[J]. Metal and materials international, 2013, 19(5): 1151-1157.
- [15] LIU R L, QIAO Y J, YAN M F, et al. Effects of rare earth elements on the characteristics of low temperature plasma nitrocarburized martensitic stainless steel[J]. Journal materials science and technology, 2012, 28(11): 1046-1052.
- [16] LIU R L, YAN M F. Effects of rare earths on nanocrystalline for nitrocarburised layer of stainless steel[J]. Materials science and technology, 2017, 33(11): 1346-1357.
- [17] 罗伟, 王均, 闫静, 等. 304 奥氏体不锈钢低温盐浴渗氮处理[J]. 材料热处理学报, 2012, 33(10): 107-110.
LUO Wei, WANG Jun, YAN Jing, et al. Low temperature salt bath nitriding of 304 austenitic stainless steel[J]. Transactions of materials and heat treatment, 2012, 33(10): 107-110.
- [18] GALLOA S C, DONG H. New insights into the mechanism of low-temperature active-screen plasma nitriding of austenitic stainless steel[J]. Scripta materialia, 2012, 67: 89-91.
- [19] KLIAUGA A M, POHL M. Effect of plasma nitriding on wear and pitting corrosion resistance of X2 CrNiMoN 22 5 3 duplex stainless steel[J]. Surface and coatings technology, 1998, 98: 1205-1210.
- [20] LI X Y, HABIBI N, BELL T, et al. Microstructural characterisation of a plasma carburised low carbon Co-Cr alloy[J]. Surface engineering, 2007, 23(1): 45-51.
- [21] 李福顺. 合金化和气体渗氮对高熵合金微观结构和腐蚀性能影响的研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2015.
LI Fu-shun. Study on the effects of the alloying and gas nitriding on the microstructure and corrosion behavior of high-entropy alloys[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2015.
- [22] CHANG C N, CHEN F S. Wear resistance evaluation of plasma nitrocarburized AISI 316L stainless steel[J]. Materials chemistry and physics, 2003, 82: 281-287.
- [23] ZHANG Z L, BELL T. Structure and corrosion resistance of plasma nitrided stainless steel[J]. Surface engineering, 1985, 1(2): 131.
- [24] ICHII K, FUJIMURA K, TAKASE T. Structure of the ion-nitrided layer of 18-8 stainless steel[J]. Technology Reports Kansai University, 1986, 27: 135-144.
- [25] LEYLAND A, LEWIS D B, STEVENSOM P R, et al. Low temperature plasma diffusion treatment of stainless steels for improved wear resistance[J]. Surface and

- coatings technology, 1993, 62: 608-617.
- [26] MARCHEV K, COOPER C V, GIESSEN B C. Observation of a compound layer with very low friction coefficient in ion-nitrided martensitic 410 stainless steel[J]. Surface and coatings technology, 1998, 99: 229-233.
- [27] DONG H, ESFANDIARI M, LI X Y. On the microstructure and phase identification of plasma nitrided 17-4PH precipitation hardening stainless steel[J]. Surface and coatings technology, 2008, 202: 2969-2975.
- [28] BUHAGIAR J, LI X Y, DONG H. Formation and microstructural characterisation of S-phase layers in Ni-free austenitic stainless steels by low temperature plasma surface alloying[J]. Surface and coatings technology, 2009, 204(3): 330-335.
- [29] WANG Z, BAKER I, CAI Z, et al. The effect of interstitial carbon on the mechanical properties and dislocation substructure evolution in $\text{Fe}_{40.4}\text{Ni}_{11.3}\text{Mn}_{34.8}\text{Al}_{7.5}\text{Cr}_6$ high entropy alloys[J]. Acta materialia, 2016, 120: 228-239.
- [30] TANG W Y, YEH J W. Effect of aluminum content on plasma-nitrided $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ high-entropy alloys[J]. Metallurgical and materials transactions A, 2009, 40(6): 1479-1486.
- [31] SARAVANAN P, RAJA V S, MUKERJEE S. Effect of alloyed molybdenum on corrosion behavior of plasma immersion nitrogen ion implanted austenitic stainless steel[J]. Corrosion science, 2013, 74: 106-115.
- [32] TSUIJIKAWA M, EGAWA M, UEDA N, et al. Effect of molybdenum and copper on S-phase layer thickness of low-temperature carburized austenitic stainless steel[J]. Surface and coatings technology, 2008, 202(22/23): 5488-5492.
- [33] LEE I. The effect of molybdenum on the characteristics of surface layers of low temperature plasma nitrocarburized austenitic stainless steel[J]. Current applied physics, 2009, 9: 257-261.
- [34] 丛志翔. 合金元素对不锈钢表面“膨胀” α 相层组织和性能的影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2017.
- CONG Zhi-xiang. Effect of alloying elements on microstructure and properties of expanded α phase layer on stainless steel surface[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2017.
- [35] JIRÁSKOVÁ Y, BLAWERT C, SCHNEEWEISS O. Thermal stability of stainless steel surfaces nitrided by plasma immersion ion implantation[J]. Physica status solidi(A), 1999, 175: 537-548.
- [36] LI X Y. Low temperature plasma nitriding of 316 stainless steel—nature of S phase and its thermal stability[J]. Surface engineering, 2001, 17(2): 147-152.
- [37] CHRISTIANSEN T, SOMERS M A J. Decomposition kinetics of expanded austenite with high nitrogen contents[J]. Zeitschrift fur metallkunde, 2006, 97(1): 79-88.
- [38] MOLLEJA J G, MILANESE M, PICCOLI M, et al. Stability of expanded austenite, generated by ion carburizing and ion nitriding of AISI 316L SS, under high temperature and high energy pulsed ion beam irradiation[J]. Surface and coatings technology, 2013, 218: 142-151.
- [39] MAISTRO G. Microstructural characterization of expanded austenite in 304L and 904L austenitic stainless steels[D]. Sweden: Chalmers University of Technology, 2015.
- [40] WANG L, LI Y, WANG Y Z. Thermal stability of nitrogen expanded austenite formed by plasma nitriding on AISI304 austenitic stainless steels[J]. Key engineering materials, 2008, 373-374: 308-311.
- [41] LI W, LI X Y, CHIU Y, et al. On the thermo-mechanical stability and oxidation behavior of carbon S-phase at elevated temperature and under tensile stress[J]. Materials science engineering A, 2014, 600: 90-98.
- [42] NOSEIA L, AVALOS M, GÓMEZ B J, et al. Stability under temperature of expanded austenite developed on stainless steel AISI 316L by ion nitriding[J]. Thin solid films, 2004, 468: 134-141.
- [43] ABD Ei-rahman A M, EI-HOSSARY M T F, PROKERT F, et al. In-situ stability study of nitrocarburized 304 stainless steel during heating[J]. Surface and coatings technology, 2005, 200: 602-607.
- [44] MANOVA D, MÄNDL S, NEUMANN H, et al. Influence of annealing conditions on ion nitriding of martensitic stainless steel[J]. Surface and coatings technology, 2006, 200: 6563-6567.
- [45] WANG J, LI Z, WANG D Q, et al. Thermal stability of low temperature carburized austenitic stainless steel[J]. Acta materialia, 2017, 128: 235-240.
- [46] SCHREIBER G, RENSCH U, OETTEL H, et al. Thermal stability of P^3 nitrided surface layers on ferritic steels[J]. Surface and coatings technology, 2003, 169-170: 447-451.
- [47] BANIASADI F, BAHMANNEZHAD B, NIKPOOR N, et al. Thermal stability investigation of expanded martensite[J]. Surface and coatings technology, 2016, 300: 87-94.
- [48] SEGALL M D, LINDAN P J D, PROBERT M J, et al. First-principles simulation: Ideas, illustrations and the CASTEP code[J]. Journal physics: condense materials, 2002, 14: 2717-2744.
- [49] SHANG S L, BÖTTGER A J, LIU Z K. The influence of interstitial distribution on phase stability and properties of hexagonal $\epsilon\text{-Fe}_6\text{C}_x$, $\epsilon\text{-Fe}_6\text{N}_y$ and $\epsilon\text{-Fe}_6\text{C}_x\text{N}_y$ phases: A first-principles calculation[J]. Acta materialia, 2008, 56: 719-725.
- [50] ZHANG C S, YOU Y, CHEN H T, et al. Stability and properties of alloyed epsilon- $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{N}$ nitrides (M=Cr, Ni, Mo, V, Co, Nb, Mn, Ti and Cu): A first-principles calculations[J]. Journal alloy and compound, 2014, 615: 854-862.
- [51] ZHANG H Y, NIU Z W, CAI L C, et al. Ab initio dynamical stability of tungsten at high pressures and high temperatures[J]. Computational materials science, 2018, 144: 32-35.
- [52] MAISTRO G, OIKONOMOU C, ROGSTRÖM L, et al. Understanding microstructure-properties relationship of low-temperature carburized austenitic stainless steels through EBSD analysis[J]. Surface and coatings technology, 2017, 322: 141-151.
- [53] MARTINAVIČIUS A, DANOIX R, DROUET M, et al. Atom probe tomography characterization of nitrogen induced decomposition in low temperature plasma nitrided 304L austenitic stainless steel[J]. Materials letter, 2015, 139: 153-156.