

TP304L 不锈钢快速热处理的固溶渗氮

刘蔚, 吴静娜, 蔡志刚, 苏诚, 沈育明, 陆军伟, 钱炯, 钟强

(浙江久立特材科技股份有限公司 久立研究院 浙江省核电用高性能管材成形
工程技术研究中心, 浙江 湖州 313028)

摘要: **目的** 研究 TP304L 不锈钢在 N_2 气氛下快速高温热处理的固溶渗氮行为。**方法** 对样管进行快速高温热处理, 分别采用 N_2 、Ar 作为保护气氛, 制备固溶渗氮样管及无渗氮样管。使用 SEM-EDS、XPS 对两种样管进行组织观察和成分分析, 采用显微硬度计测量表面硬度, 并通过晶间腐蚀实验和电化学点蚀实验对比耐蚀性。**结果** 相比于无渗氮样管, 渗氮样管表面的平均硬度上升 $30HV_{0.1}$ 。能谱结果显示, 渗氮样管表面 N 元素含量升高, N 的渗透深度约为 $2\mu m$, 扫描电镜没有发现化合物相。通过 XPS 的元素价态分析, 渗入的 N 元素会形成类似 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2/\alpha'\text{-Fe}_8\text{N}$ 中 Fe—N 键的结构, 以固溶和过饱和固溶的形式存在, 没有形成 Cr—N 键, 说明没有出现有害的 Cr_2N 相。渗氮样管的抗晶间腐蚀能力不变, 电化学测试结果表明, 点蚀电位提高 $20\sim 100\text{ mV}$, 抗点蚀能力提高。**结论** 在 N_2 气氛中进行快速高温热处理, TP304L 不锈钢会发生高温固溶渗氮行为, 过饱和 N 元素没有析出 Cr—N 相或 Fe—N 相, 且使材料的表面硬度、耐蚀性提高。

关键词: 渗氮; TP304L 不锈钢; 快速高温热处理; 过饱和固溶; 点蚀电位

中图分类号: TG156.8 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2021)12-0167-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.12.017

Solid Solution Nitriding of TP304L Stainless Steel During Short-time Heat Treatment

LIU Wei, WU Jing-na, CAI Zhi-gang, SU Cheng, SHEN Yu-ming,
LU Jun-wei, QIAN Jiong, ZHONG Qiang

(Zhejiang Province High-performance Tube Forming Engineering Technology Research Center for Nuclear Power, Jiuli R&D Center, Zhejiang Jiuli Hi-Tech Metals Co., Ltd., Huzhou 313028, China)

ABSTRACT: The work aims to study the solid solution nitriding behavior of TP304L stainless steel during short-time high-temperature treatment in N_2 atmosphere. Nitrided tubes and non-nitrided tubes were prepared by short-time high-temperature heat-treatment with N_2 and Ar as protective atmospheres. SEM-EDS and XPS were used for microstructure observation and composition analysis. Vickers Indenter was used to measure the surface hardness, and the corrosion resistance was compared through intergranular corrosion test and electrochemical pitting corrosion test. Compared to non-nitrided tubes, the average surface hardness of the nitrided tube increased by $30HV_{0.1}$. The content of N element on the surface of the nitrided tube was

收稿日期: 2020-11-24; 修订日期: 2021-05-24

Received: 2020-11-24; Revised: 2021-05-24

基金项目: 国家新材料生产应用示范平台建设项目 (TC170A5ST-1)

Fund: Supported by National New Material Production and Application Demonstration Platform Construction Project (TC170A5ST-1)

作者简介: 刘蔚 (1989—), 男, 博士, 工程师, 主要研究方向为金属表面处理。

Biography: LIU Wei (1989—), Male, Doctor, Engineer, Research focus: surface treatment of metal.

引文格式: 刘蔚, 吴静娜, 蔡志刚, 等. TP304L 不锈钢快速热处理的固溶渗氮[J]. 表面技术, 2021, 50(12): 167-173.

LIU Wei, WU Jing-na, CAI Zhi-gang, et al. Solid solution nitriding of TP304L stainless steel during short-time heat treatment[J]. Surface technology, 2021, 50(12): 167-173.

increased, and the penetration depth of N was about 2 μm . No nitride compounds were found by SEM. The analysis of element valence state by XPS indicated that the N atoms formed Fe-N bonds, which mostly corresponded to $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2/\alpha'\text{-Fe}_8\text{N}$, as the form of solid solution and supersaturated solid solution. Cr-N bond was undetectable, indicating that there is no harmful Cr_2N phase. The electrochemical pitting potential of nitrated tubes increases by 20~100 mV, with improved pitting resistance, and its resistance property of intergranular corrosion was equal to non-nitrated tubes. In summary, the short-time high-temperature heat-treatment of TP304L stainless steel in N_2 atmosphere caused solution nitriding behavior, which improved the surface hardness and corrosion resistance, without the precipitation of Cr-N or Fe-N phase.

KEY WORDS: nitriding; TP304L stainless steel; short-time heat treatment; supersaturated solid solution; pitting corrosion potential

不锈钢 U 型管是热交换器的核心部件, 广泛应用于石油化工、火电、核电等领域, 承受高温、高压、腐蚀等恶劣工况, 对材料的综合性能要求较高。奥氏体不锈钢 U 型管是由固溶态直管经冷加工弯管成形制备, 冷弯后的 U 型管弯管区存在较大残余应力。若不消除, 残余应力容易导致 U 型管弯管部位在服役过程中出现应力腐蚀开裂, 因此需要进行去应力热处理。另外, 如果不锈钢合金中不含 Ti、Nb、Mo 等抗敏化元素, 晶界处的 Cr 容易与 C 形成 Cr_{23}C_6 化合物, 导致晶界贫 Cr, 耐蚀性下降, 出现晶间腐蚀或点蚀^[1]。因此, 为了避免晶界贫 Cr 现象的发生, 去应力热处理温度高于敏化温度, 在固溶温度下对 U 型弯管部分进行快速去应力热处理。

若在热处理过程中采用 N_2 作为保护气体, 不锈钢有可能出现高温固溶渗氮现象。渗氮之后, 根据不同的 N 浓度, 组织可能包含低氮固溶的含氮奥氏体 $\gamma\text{-Fe(N)}$ 和含氮铁素体 $\alpha\text{-Fe(N)}$ 组织。奥氏体不锈钢可以容纳 N 元素的上限一般为 0.4%~0.5% (质量分数)^[2-3]。不锈钢中的 N 元素是一种重要的抗点蚀、缝隙腐蚀和应力腐蚀的元素^[4], 可以部分甚至完全取代不锈钢中 Ni 元素的同时不影响原有的耐蚀性能^[5]。N 元素的耐蚀机理解释主要有以下 3 种: (1) 固溶的 N 溶解后形成 NH_4^+ , 抑制了点蚀内部的氧化^[4,6]; (2) 适量的 N 能提高不锈钢中奥氏体的热稳定性^[7]; (3) 增强了钝化膜的稳定性^[8]。另外, N 元素是一种比 C 更有效的固溶强化元素, 固溶的 N 可以抑制 Cr_{23}C_6 析出的敏化动力学过程^[9]。

由于氮的溶解度随热处理温度而变化, 冷却过程中, 过饱和固溶的 N 的存在形式有待确认。例如, 当 N 浓度高于其固溶度时, 超量的 N 元素会以化合物形式存在, 如 Fe_4N 、 Fe_{2-3}N 、 Cr_2N 、 CrN 等含氮相^[10-11]。 Cr_2N 、 CrN 相会在晶界、晶内析出, 造成贫铬, 降低抗点蚀性^[12]。而 Fe_4N 、 Fe_{2-3}N 相的出现, 虽然能增加合金强度、硬度, 但也会导致材料脆性增加^[13]。因此, 材质中浓度过高的 N 会给工业不锈钢带来一定的使用风险。此外还有 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 相, 它是高温含氮奥氏体 $\gamma\text{-Fe(N)}$ 快淬再经低温长时间退火有序化得到的一种低温亚稳相^[14]。Ni-N 相包括 Ni_3N 和 Ni_4N ,

但这两种相的热力学稳定性较差^[15], 在不锈钢渗氮组织中也有很少报道。不同氮浓度的作用目前还有较多争议, 一般认为存在最佳 N 浓度。

在此基础上, 本文研究了以 N_2 、Ar 作为 U 型管快速去应力热处理工艺的保护气体, 分析高温短时渗氮行为以及渗氮对不锈钢管晶间腐蚀、点蚀的影响, 为去应力快速热处理工艺中保护气体的选择提供依据。

1 实验

1.1 样管及热处理

TP304L 不锈钢管尺寸为 $\phi 9.525\text{ mm} \times 0.889\text{ mm}$, 典型化学成分 (以质量分数计) 为: $\text{C} \leq 0.035\%$, $\text{Si} \leq 1.00\%$, $\text{Mn} \leq 2.00\%$, $\text{P} \leq 0.030\%$, $\text{S} \leq 0.005\%$, $\text{Cr} 18.0\% \sim 20.0\%$, $\text{Ni} 8.0\% \sim 12.0\%$, $\text{Co} \leq 0.05\%$ 。抗拉强度 $\sigma_m \geq 485\text{ MPa}$, 屈服强度 $\sigma_{0.2} \geq 170\text{ MPa}$ 。晶粒度为 4.0 级或更细。

样管经过弯管后, 分别使用 Ar 或 N_2 作为保护气氛, 在固溶温度 ($1050\text{ }^\circ\text{C}$) 下进行快速热处理, 保温时间小于 1 min。

1.2 表面分析

使用金刚石压头测量样管表面的显微维氏硬度, 施加 0.98 N 的下压力。测试前, 将样管对半切开, 用液压机展平, 以减少表面弧度对测试结果的影响。采用 HITACHI S-3400N 扫描电子显微镜观察样品截面, 最高放大 10 000 倍, 并配合能谱仪测量表面 N 元素含量。

通过 X 射线光电子能谱仪分析样品表面的化学成分和价态, 测试仪器为上海交通大学分析测试中心的 KRATOS ANALYTICAL AXIS ULTRA DLD 设备。样品通过线切割制备成 $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 实验检测片。测试前, 对样品表面进行 Ar 离子轰击, 清洗 10 nm 厚度, 去除表面的初始氧化膜并清洁样品表面。主要分析 N、Cr、O 等元素的含量及价态信息。

1.3 耐蚀性测试

采用电化学方法测试样管的抗点蚀性能, 按照

GB/T 17899—1999 测试不锈钢样管的点蚀电位。为防止焊点的加热对测试结果造成影响,用缠绕电线膨胀的铜导电胶带与样管内表面贴合,再用硅胶进行密封,如图 1 所示。样管长度为 10 mm。试验溶液为 3.5%NaCl 溶液,测试温度为 (30 ± 0.2) °C。测试前,向溶液中通入纯氮 30 min 以上,预除氧,并在测试过程中持续通气。电位扫描速度为 20 mV/min,以阳极极化曲线上对应电流密度为 $10\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的点为点腐蚀电位。

样管的晶间腐蚀测试按照 GB/T 4334—2008 方



图 1 点蚀电位测试样品的制样方法

Fig.1 Preparation method of pitting corrosion potential samples

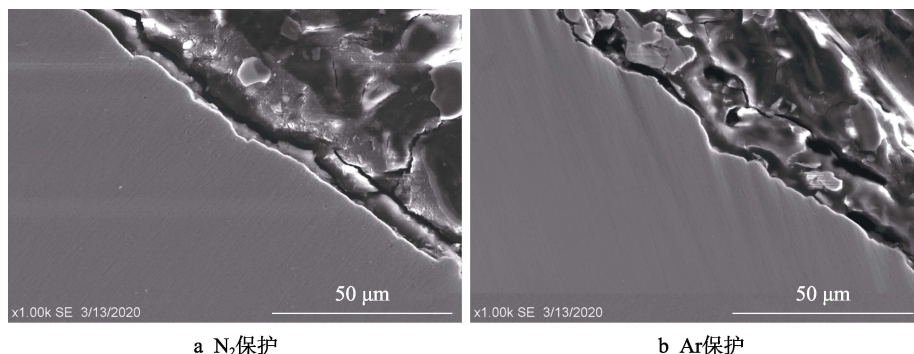


图 2 在快速热处理时采用 N_2 保护和 Ar 保护的样管的截面形貌

Fig.2 Cross section of samples with (a) N_2 protection and (b) Ar protection during short-time heat treatment

2.2 表面硬度分析

表面硬度的检测结果汇总于图 3。使用 Ar 作为保护气氛时,TP304L 不锈钢样管的表面硬度值为 290~330HV_{0.1},平均值为 312.7HV_{0.1}。使用 N_2 作为保护气氛时,TP304L 不锈钢样管的表面硬度值为 330~355HV_{0.1},平均值为 345.3HV_{0.1},平均硬度相比于用 Ar 保护气氛的样管提高了约 30HV_{0.1}。该结果说明,N 元素的渗入增强了 TP304L 的表面硬度,使其耐磨性增强^[16]。

2.3 XPS 结果与分析

考虑到不锈钢长期放置在空气中,钝化膜厚度能

法 E (硫酸-硫酸铜腐蚀试验方法) 进行定性评价,取样长度为 90 mm,样管壁厚为 0.889 mm,平行样两个。使用 10%CuSO₄+10%H₂SO₄ (质量分数) 溶液,加热至微沸,保温 16 h。之后取出试样,清洗,干燥,弯曲,分别向内、向外弯曲角度 180°,检查弯曲面是否出现裂纹。

2 结果和讨论

2.1 SEM-EDS 样品观察

TP304L 不锈钢分别在 N_2 保护和 Ar 保护气氛中进行快速高温去应力热处理。虽然采用不同的保护气氛,但样管表面颜色没有差异。再对样管截面进行观察,如图 2 所示。 N_2 保护样管与 Ar 保护样管的截面形貌也无明显区别,没有出现离子渗氮或其他渗氮工艺常见的层状化合物层。

对截面样品进行 EDS 检测,结果表明,在 Ar 保护的样管表面无 N 元素,但在 N_2 保护的样管表层 2 μm 内,能检测到少量的 N 元素,含量为 0%~0.5% (质量分数),且越靠近表层,含量越高。这说明当使用 N_2 作为保护气氛时,表层确实发生了渗氮现象。由于 N 含量很低,接近于 EDS 检出下限,且 EDS 为半定量结果,因此 N 含量及 N 元素的存在形式还需要通过其他手段进行分析。

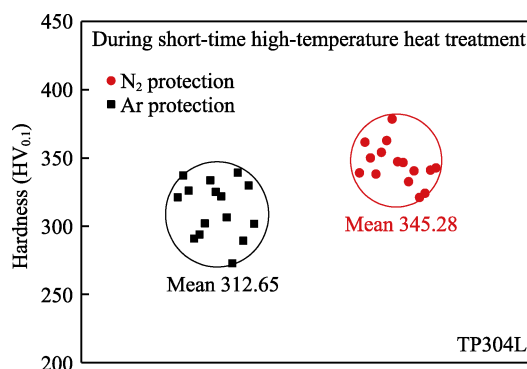


图 3 在 N_2 或 Ar 气氛中进行快速高温热处理后的样品表面硬度

Fig.3 Hardness of TP304L with N_2 or Ar protection during short-time high-temperature heat treatment

达到 5~8 nm^[17]。而通过线切割制备 XPS 小样,即使有冷却液,样品也有一定的升温,预计钝化膜厚度可能在 10 nm 左右。因此,在进行 XPS 分析测试前,使用 Ar 离子轰击样品表面减薄 10 nm,清洁样品表面并去除不锈钢样品表面的钝化膜。

XPS 全谱结果如图 4 所示。可以看到,样品中主要成分包括 Fe、Cr、Ni、C、O、Mn、N。表 1 显示 N、C、O、Fe、Cr 元素的半定量成分分析结果。C 元素含量较高,这是因为 XPS 样品是通过线切割的方式从 U 型管样品上获得的,切割时,所用的冷却

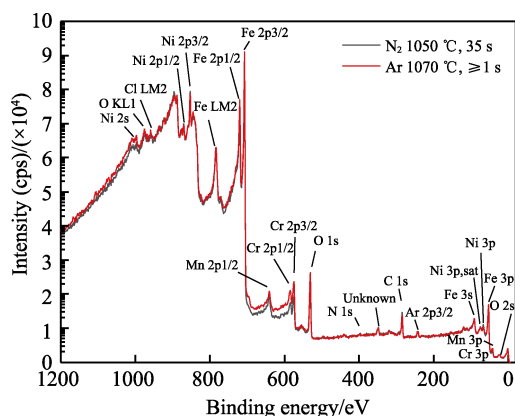


图 4 不同气氛热处理的 TP304L 不锈钢表层元素 XPS 全谱结果

Fig.4 XPS spectrum of elements on the surface of TP304L stainless steel after heat treatment in different protective atmospheres

表 1 在 N₂ 或 Ar 气氛中进行快速高温热处理后的 TP304L 不锈钢表层主要元素含量

Tab.1 Chemical composition of several elements on the surface of TP304L stainless steel detected by XPS during short-time high-temperature heat treatment with N₂ or Ar protection

Sample	wt. %				
	C	O	N	Cr	Fe
N ₂	12.24	12.94	1.38	12.18	61.26
Ar	10.30	14.01	0.74	16.47	58.47

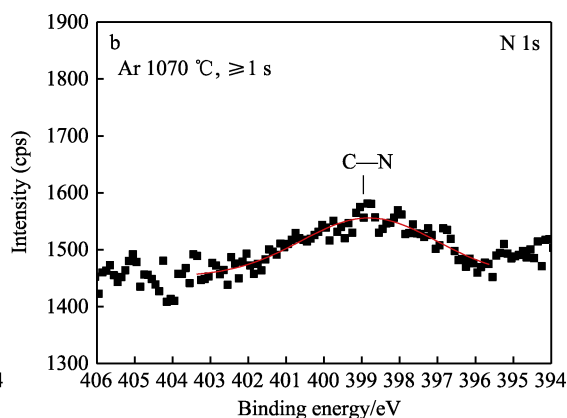
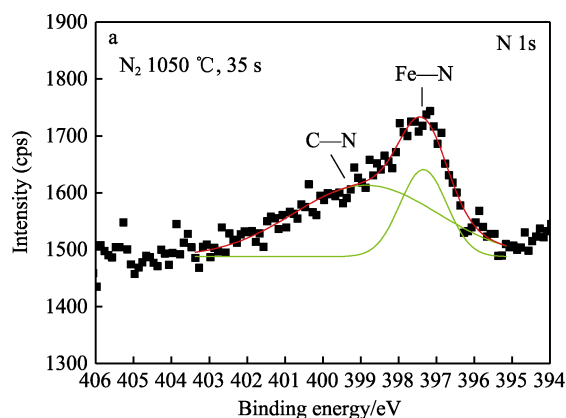


图 5 不同气氛热处理的 TP304L 不锈钢表层 N 元素的结合能谱线分析结果

Fig.5 The detailed XPS spectra of N 1s on the surface of TP304L stainless steel after heat treatment in different protective atmospheres

液会残留在样品表面。虽然经过 Ar 离子轰击,清洁表面并减薄钝化膜,但不锈钢表面的凹陷位置可能未能完全清理和减薄,因此会有残留的 C 和 O。

对 N、Cr、O 元素的谱线进行分峰处理,如图 5—7 所示。N 元素在(397.3±0.1) eV 和(398.8±0.1) eV 有两处峰,分别对应 Fe—N 键^[18-19]和 C—N 键^[20]。Cr 元素在(574.2±0.2) eV 和(576.4±0.2) eV 有两处峰,分别对应 Cr—Cr 键和 Cr—O 键^[21]。O 元素在(530.3±0.2) eV 和(532.0±0.2) eV 有两处峰,分别对应 Cr—O/Fe—O 键^[22-23]和 C—O 键^[24-25]。另外,Fe 元素的峰型在(706.9±0.2) eV,对应 Fe—Fe 键^[26]。C 元素的峰型在(284.9±0.1) eV,对应 C—C/C—O 键^[27]。对 N 元素和 Cr 元素的峰型进行分峰,根据面积换算不同键的比例,结果汇总在图 8。对于 N₂ 保护的样管,出现了 Fe—N 的峰,而且 Cr—Cr 峰的比例也有所提高。

对 N 元素在 397.3 eV 的新峰进行详细分析。由于渗氮后可能出现的相包括 Fe₄N、Fe₁₆N₂/Fe₈N、Cr₂N 和 CrN,因此对这些相进行详细比较。Fe₂₋₃N 相、CrN 相的峰分别位于 395.2、396.9 eV^[28-30],与检测结果偏差较大。Fe₄N 相的峰有不同的报道,分别位于 396.8 eV^[18]和 397.3 eV^[19],但文献[18]详细对比了 Fe₄N 和 Fe₁₆N₂/Fe₈N 相中 N 元素峰的位置,认为 397.3 eV 的峰更应该是 Fe₁₆N₂/Fe₈N (亚稳) 相的 Fe—N 键结构。Cr₂N 相的峰位于 397.5 eV^[29-30],也与谱线较为接近。为了进一步验证 N 元素形成的是 Fe—N 键还是 Cr—N 键,对 N、Cr、Fe 元素的峰进行定性和定量分析。Cr₂N 中 Cr 元素的峰位于(575.7±0.4) eV^[21],与本次实验 Cr 元素谱线结果相差较大。而 Fe₄N 相和 Fe₁₆N₂ 相中 Fe 元素的峰分别位于 706.8 eV^[31]和 707 eV^[32],与 Fe⁰ 价态谱线相近,且与本次实验结果基本符合。

进行定量分析,N 元素在(397.3±0.1) eV 位置的峰型面积为 233.4 (T*MFP),通过 XPS 灵敏度因子换算,若形成了 Cr₂N 相的 Cr—N 键,Cr 元素在(575.7±0.4) eV 的峰型面积应该为 336.6 (T*MFP),占总峰强的 11.9%左右,但在 Cr 元素谱线中并未出现

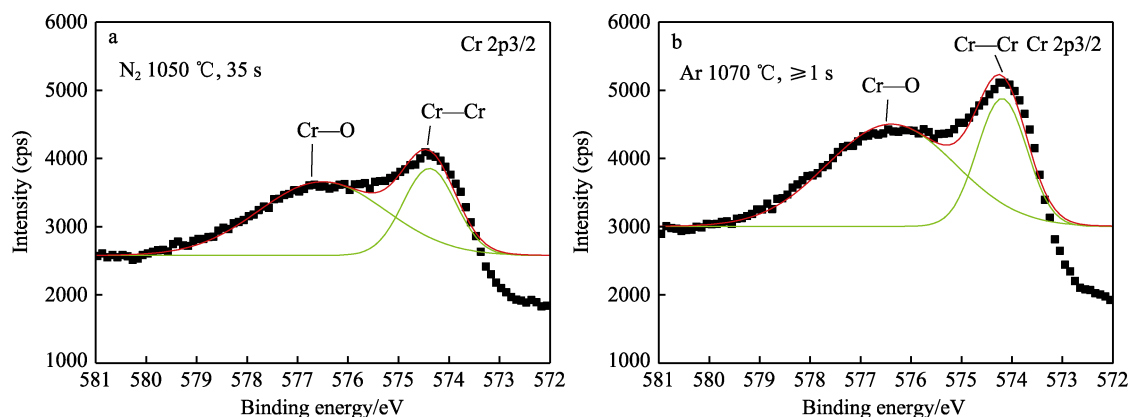


图 6 不同气氛热处理的 TP304L 不锈钢表层 Cr 元素的结合能谱线分析结果

Fig.6 The detailed XPS spectra of Cr 2p_{3/2} on the surface of TP304L stainless steel after heat treatment in different protective atmospheres

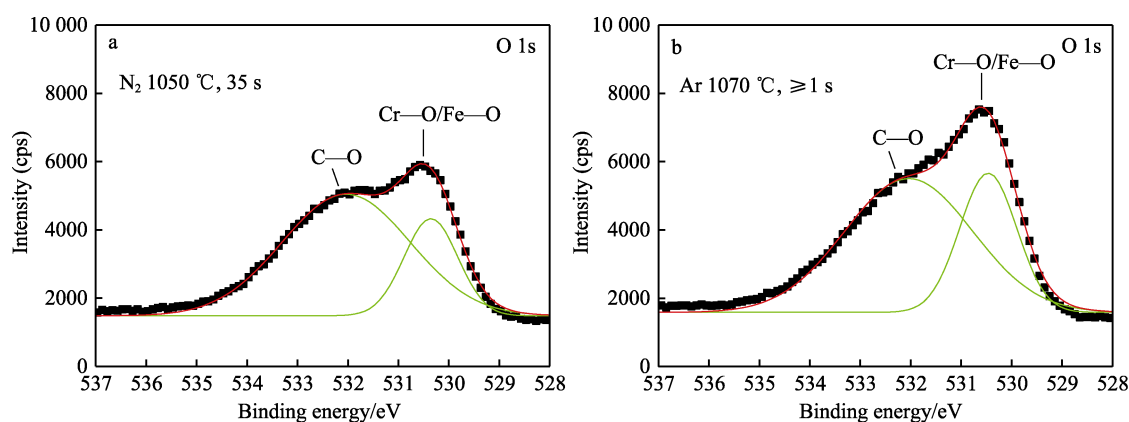


图 7 不同保护气氛热处理的 TP304L 不锈钢表层 O 元素的结合能谱线分析结果

Fig.7 The detailed XPS spectra of O 1s on the surface of TP304L stainless steel after heat treatment in different protective atmospheres

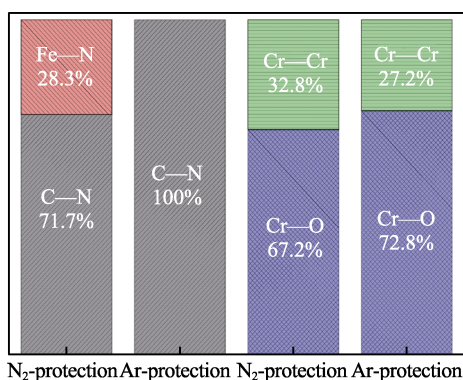


图 8 依据分峰面积计算得到的 Fe—N 和 C—N 键占 N 元素的比例以及 Cr—Cr 和 Cr—O 键占 Cr 元素的比例

Fig.8 Proportion of Fe—N and C—N, and proportion of Cr—Cr and Cr—O according to the peak area obtained by XPS

应有的踪迹。若形成了 Fe—N 键, 峰型面积应该为 410.0 (T*MFP), 不仅与 Fe⁰ 价态谱线基本一致, 且强度仅为总峰强的 2.5%, 差异较小。由于 Fe—N 键中的 N 只占总 N 量的 28.3%, 计算得到的 N:Fe 质量比仅为 0.0064, 换算成 N 在 TP304L 中的质量分数为 0.46%。考虑到 Fe₁₆N₂/Fe₈N 相就是含高氮的奥氏体组织在固溶温度退火后淬火, 经低温有序化退火后形成^[14],

且对 N 元素的需求要小于 Fe₄N。因此, 综合 XPS 元素价态分析、元素浓度比较以及物相性质分析, 表面渗透的 N 元素是以固溶和过饱和固溶的形式存在, 并与 Fe 元素形成了类似 α'-Fe₁₆N₂/α'-Fe₈N 中 Fe—N 键的结构, 且没有形成 Cr₂N 相。

固溶渗氮一般在 N₂ 气氛、1050~1150 °C 保温条件下进行, N 主要以固溶原子的形式在奥氏体和铁素体中扩散并留存在不锈钢组织中。由于该固溶扩散是自发进行的, 渗氮浓度基本上不会超过热处理温度下组织中的氮元素固溶上限, 因此在含氮气氛下快速高温热处理制备的样品冷却后, 形成的是固溶/过饱和和固溶渗氮组织。

2.4 耐蚀性能

对不同保护气氛条件下快速高温热处理的样品进行耐蚀性研究, 电化学点蚀电位的测试结果如图 9 所示。使用 Ar 气保护的样管, 其点蚀电位在 0.155 V 附近, 而采用 N₂ 保护的样管, 其点蚀电位在 0.185 V 附近, 上升了 30 mV。实验测试了多个平行样, 同种状态样品的点蚀电位曲线略有差异, 但趋势一致, Ar 保护样管的点蚀电位为 0.128~0.167 V, N₂ 保护样

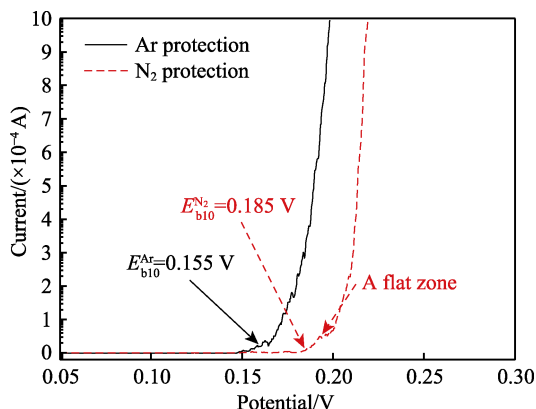


图9 Ar保护和N₂保护热处理样管的电化学点蚀电位曲线
Fig.9 Electrochemical pitting-corrosion curves of Ar-protection sample and N₂-protection sample.

管的点蚀电位为 0.185~0.221 V, 点蚀电位上升了 20~100 mV。实验中还发现, 在 N₂ 保护热处理样管的点蚀电位曲线中, 当极化电位超过点蚀电位 10 mV 左右, 电流上升过程中会出现 10 mV 左右的电流平

台区, 该区域内极化电流上升缓慢。过电势与极化电流之间的关系不符合极化过程的 Butler-Volmer 表达式^[33]。这说明表面渗氮后, 会抑制弱极化条件下腐蚀反应的动力学过程。

点蚀电位曲线说明, 使用 N₂ 作为保护气体进行快速高温热处理, 形成的表面渗氮组织能够提高 304 不锈钢表面腐蚀的反应能垒, 从热力学、动力学上抑制腐蚀反应, 从而改善 304 不锈钢的抗点蚀性能。

通过晶间腐蚀实验分析, 对使用 Ar、N₂ 作为保护气氛进行快速高温热处理的样管进行内表面、外表面观察, 10 倍放大照片如图 10 所示。腐蚀后, 样品表面没有出现裂纹, 晶间腐蚀结果合格。这说明如同预期, 固溶的 N 没有影响 Cr 在不锈钢中的分布, 没有形成 Cr 偏聚而导致晶间腐蚀下降。固溶的 N 原子可以改善基体组织的力学性能和耐蚀性。对于冷变形固溶处理后的 U 型管, 无需再次进行机加工变形, 因此渗氮的改善效果将直接在服役环境中体现。

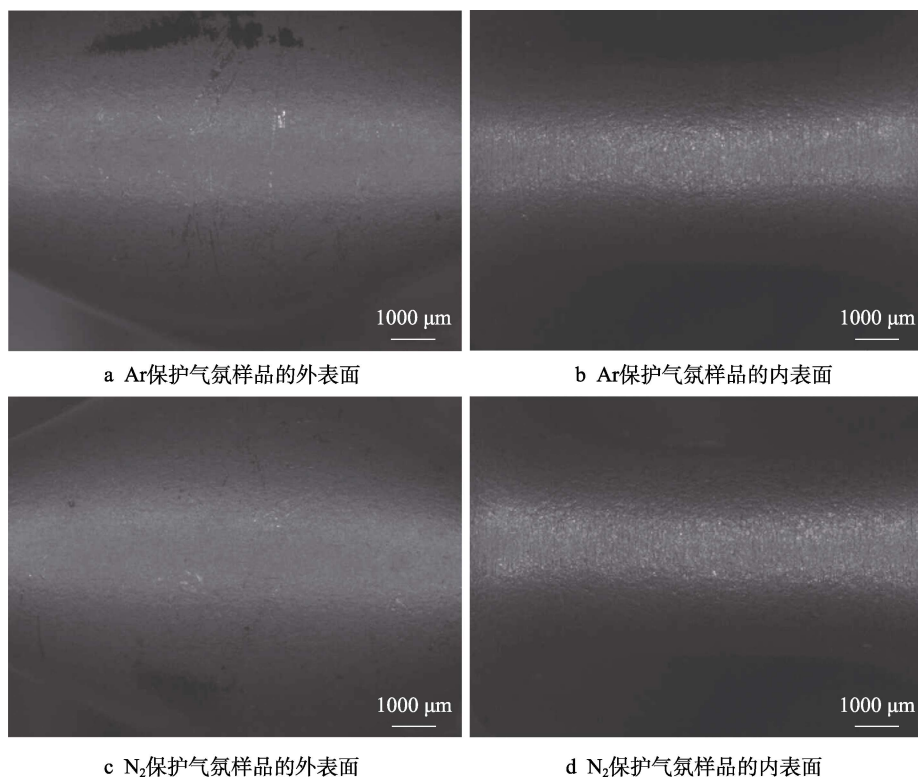


图 10 不同气氛处理的样品晶间腐蚀测试后的形貌

Fig.10 The (a) outer surface and (b) inner surface of the Ar-protection sample, and the (c) outer surface and (d) inner surface of the N₂-protection sample, after intergranular corrosion test

3 结论

1) 使用 N₂ 作为保护气氛, 会在不锈钢表层发生渗氮现象。渗氮深度约为 2 μm。渗氮后的 N 元素主要以固溶/过饱和固溶的形式存在, 没有出现 Cr₂N 相和 Fe-N 相。经过 XPS 测量并进行分峰换算, 渗氮层中, N 的固溶度为 0.46%。

2) 渗氮后, 表面硬度提高了约 30HV_{0.1}, 点蚀电位升高, 晶间腐蚀性能不变。说明快速高温热处理中采用 N₂ 保护替换 Ar 保护, 能够改善 TP304L 的服役性能。

参考文献

[1] MOZHI T A, BETRABET H S, JAGANNATHAN V, et al.

- Thermodynamic modeling of sensitization of AISI 304 stainless steels containing nitrogen[J]. *Scripta metallurgica*, 1986, 20(5): 723-728.
- [2] SIMMONS J W. Overview: High-nitrogen alloying of stainless steels[J]. *Materials science and engineering: A*, 1996, 207(2): 159-169.
- [3] 王延来, 刘世程, 刘德义, 等. 304 奥氏体不锈钢固溶渗氮的研究[J]. *金属热处理*, 2005, 30(5): 8-11.
WANG Yan-lai, LIU Shi-cheng, LIU De-yi, et al. Solid solution nitriding of 304 austenitic stainless steel[J]. *Heat treatment of metals*, 2005, 30(5): 8-11.
- [4] OLEFJORD I, WEGRELIUS L. The influence of nitrogen on the passivation of stainless steels[J]. *Corrosion science*, 1996, 38(7): 1203-1220.
- [5] LI Hua-bing, JIANG Zhou-hua, YANG Yan, et al. Pitting corrosion and crevice corrosion behaviors of high nitrogen austenitic stainless steels[J]. *International journal of minerals, metallurgy and materials*, 2009, 16(5): 517-524.
- [6] GRABKE H J. High nitrogen steels. the role of nitrogen in the corrosion of iron and steels[J]. *ISIJ international*, 1996, 36(7): 777-786.
- [7] MASUMURA T, NAKADA N, TSUCHIYAMA T, et al. The difference in thermal and mechanical stabilities of austenite between carbon- and nitrogen-added metastable austenitic stainless steels[J]. *Acta materialia*, 2015, 84: 330-338.
- [8] CHYOU S D, SHIH H C. X-ray photoelectron spectroscopy and Auger electron spectroscopy studies on the passivation behavior of plasma-nitrided low alloy steel in nitric acid[J]. *Materials science and engineering: A*, 1991, 148(2): 241-251.
- [9] MOZHI T A, CLARK W A T, NISHIMOTO K, et al. The effect of nitrogen on the sensitization of AISI 304 stainless steel[J]. *Corrosion*, 1985, 41(10): 555-559.
- [10] HA H, KWON H. Effects of Cr₂N on the pitting corrosion of high nitrogen stainless steels[J]. *Electrochimica acta*, 2007, 52(5): 2175-2180.
- [11] 唐磊, 陈尧, 彭甜甜, 等. H13 热冲压模具无化合物层抗冲击抗热疲劳离子渗氮技术研究与应[J]. *表面技术*, 2018, 47(11): 48-53.
TANG Lei, CHEN Yao, PENG Tian-tian, et al. Study and application of non-compound layer plasma nitriding with impact and thermal fatigue resistance for H13 hot stamping die steel[J]. *Surface technology*, 2018, 47(11): 48-53.
- [12] LIANG Wang. Surface modification of AISI 304 austenitic stainless steel by plasma nitriding[J]. *Applied surface science*, 2003, 211(1-4): 308-314.
- [13] LEE T H, OH C S, LEE C G, et al. Precipitation of σ -phase in high-nitrogen austenitic 18Cr-18Mn-2Mo-0.9N stainless steel during isothermal aging[J]. *Scripta materialia*, 2004, 50(10): 1325-1328.
- [14] JACK K H. The occurrence and the crystal structure of α'' -iron nitride; a new type of interstitial alloy formed during the tempering of nitrogen-martensite[J]. *Proceedings of the Royal Society of London series A: Mathematical and physical sciences*, 1951, 208(1093): 216-224.
- [15] FERNÁNDEZ GUILLERMET A, FRISK K. Thermodynamic properties of Ni nitrides and phase stability in the Ni-N system[J]. *International journal of thermophysics*, 1991, 12(2): 417-431.
- [16] 段仁慧, 刘志奇, 王骁, 等. 磨料水射流-离子氮化复合处理对 316 不锈钢表面摩擦性能的影响[J]. *表面技术*, 2020, 49(7): 149-158.
DUAN Ren-hui, LIU Zhi-qi, WANG Xiao, et al. Effect of abrasive water jet-plasma nitriding duplex treatment on friction property of 316 stainless steel surface[J]. *Surface technology*, 2020, 49(7): 149-158.
- [17] ZHANG B, SAN X Y, WEI X X, et al. Quasi-in-situ observing the growth of native oxide film on the FeCr₁₅Ni₁₅ austenitic alloy by TEM[J]. *Corrosion science*, 2018, 140: 1-7.
- [18] JIANG Yan-feng, ZHANG Xiao-wei, MEHEDI A A, et al. A method to evaluate α'' -Fe₁₆N₂ volume ratio in FeN bulk material by XPS[J]. *Materials research express*, 2015, 2(11): 116103.
- [19] LU Qi-hai, XIE Ming-ling, HAN Gen-liang, et al. Controllable synthesis of γ' -Fe₄N via prolonged high vacuum magnetic annealing of deposited Fe-N thin films[J]. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 2019, 474: 76-82.
- [20] ARTYUSHKOVA K, KIEFER B, HALEVI B, et al. Density functional theory calculations of XPS binding energy shift for nitrogen-containing graphene-like structures[J]. *Chemical communications (Cambridge, England)*, 2013, 49(25): 2539-2541.
- [21] LIPPITZ A, HÜBERT T. XPS investigations of chromium nitride thin films[J]. *Surface and coatings technology*, 2005, 200(1-4): 250-253.
- [22] PAPARAZZO E. XPS and auger spectroscopy studies on mixtures of the oxides SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ and Cr₂O₃[J]. *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*, 1987, 43(2): 97-112.
- [23] TANAKA S, HARA N, SUGIMOTO K. Corrosion characteristics of Fe₂O₃-Cr₂O₃ artificial passivation films under potentiostatic control[J]. *Materials science and engineering: A*, 1995, 198(1-2): 63-69.
- [24] AHMED M H, BYRNE J A, MCLAUGHLIN J A D, et al. Comparison between FTIR and XPS characterization of amino acid glycine adsorption onto diamond-like carbon (DLC) and silicon doped DLC[J]. *Applied surface science*, 2013, 273: 507-514.
- [25] ROUXHET P G, MISSELYN-BAUDUIN A M, AHIMOU F, et al. XPS analysis of food products: Toward chemical functions and molecular compounds[J]. *Surface and interface analysis*, 2008, 40(3-4): 718-724.