

2Cr13 不锈钢活性屏等离子体源 渗氮层组织与耐蚀性能

李广宇¹, 李刚¹, 雷明凯²

(1. 营口理工学院, 辽宁 营口 115014; 2. 大连理工大学, 辽宁 大连 116024)

摘要: **目的** 探讨活性屏等离子体源渗氮技术提高马氏体不锈钢硬度与耐蚀性能的可行性。**方法** 将 2Cr13 马氏体不锈钢进行 350~550 °C、6 h 活性屏等离子体源渗氮处理, 采用光学显微镜 (OM)、电子探针显微分析仪 (EPMA) 和 X 射线衍射仪 (XRD) 分析渗氮层的组织、成分和相结构, 使用显微硬度计测试渗氮层的显微硬度, 利用电化学腐蚀试验解析评估渗氮层的耐蚀性能。**结果** 经活性屏等离子体源渗氮处理后, 可在马氏体不锈钢表面形成厚度为 2~45 μm , N 原子分数为 20%~25% 的渗氮层, 其表面显微硬度达 1050~1350 HV_{0.25}, 是基体硬度的 4~5 倍。350 °C 时, 渗氮层以 $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ 相为主, 且含有少量 αN 相; 450 °C 时, 渗氮层由 αN 、 $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ 和 $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ 相构成; 渗氮温度升至 550 °C 时, 渗氮层由 $\alpha\text{-Fe}$ 、CrN 和 $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ 相构成, αN 、 $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ 相消失。350、450 °C 时, 渗氮层在 3.5% NaCl 溶液中的阳极极化曲线出现明显钝化区, 而未渗氮的 2Cr13 不锈钢并未发现钝化区, 自腐蚀电位 E_{corr} 由未渗氮的 -308 mV (vs. SCE) 分别升高至 -151、-104 mV, 腐蚀电流密度 J_p 均维持在 0.03~0.2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 内。550 °C 时, 渗氮层表面因 CrN 相析出, 耐蚀性能相对恶化。电化学阻抗谱结果显示, 350、450 °C 时, 渗氮层表面钝化膜电荷转移电阻 R_{ct} 由未渗氮的 $5.25 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 分别增至 2.76×10^5 、 $3.18 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 双电层电容 C_{dl} 由未渗氮的 473 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 分别降至 74、103 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, 说明渗氮层表面形成的钝化膜更厚, 致密性更好, 能有效阻碍反应离子的渗透和迁移, 耐蚀性能显著提高。**结论** 活性屏等离子体源渗氮技术处理 2Cr13 马氏体不锈钢可以获得高的表面硬度和优异的耐蚀性能。

关键词: 活性屏等离子体源渗氮; 马氏体不锈钢; 渗氮层; 相结构; 硬度; 耐蚀性能

中图分类号: TG156.8; TG142.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)06-0300-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.06.028

Microstructure and Corrosion Resistance of Nitrided Layer on 2Cr13 Stainless Steel by Active Screen Plasma Source Nitriding

LI Guang-yu¹, LI Gang¹, LEI Ming-kai²

(1. Yingkou Institute of Technology, Liaoning Yingkou 115014, China;

2. Dalian University of Technology, Liaoning Dalian 116024, China)

收稿日期: 2021-11-29; 修订日期: 2022-03-29

Received: 2021-11-29; Revised: 2022-03-29

基金项目: 辽宁省教育厅科学研究经费项目 (L2019004); 营口市企业博士双创计划项目 (QB-2019-06)

Fund: Scientific Research Funds Project of Liaoning Education Department (L2019004); The Yingkou Enterprise Doctor Entrepreneurship and Innovation Program (QB-2019-06)

作者简介: 李广宇 (1981—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为等离子体表面改性。

Biography: LI Guang-yu (1981-), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: plasma surface modification.

引文格式: 李广宇, 李刚, 雷明凯. 2Cr13 不锈钢活性屏等离子体源渗氮层组织与耐蚀性能[J]. 表面技术, 2022, 51(6): 300-306.

LI Guang-yu, LI Gang, LEI Ming-kai. Microstructure and Corrosion Resistance of Nitrided Layer on 2Cr13 Stainless Steel by Active Screen Plasma Source Nitriding[J]. Surface Technology, 2022, 51(6): 300-306.

ABSTRACT: This paper aims to explore the feasibility of the active screen plasma source nitriding technology to improved the hardness and corrosion resistance of martensite stainless steel. The 2Cr13 martensitic stainless steel was nitrided by the active screen plasma source nitriding at 350~550 °C for 6 h. The microstructure, phase structure and microhardness of the nitrided layer were characterized by means of optical microscopy (OM), electron probe microanalyzer (EPMA), X-ray diffraction (XRD) and microhardness tester. The corrosion resistance of the nitrided layer were evaluated by electrochemical corrosion test. The results show that after nitriding treatment with active screen plasma source nitriding, the nitrided layer with a thickness range of 2~45 μm and N concentration of 20at.%~25at.% (atomic fraction) can be obtained on the surface of martensitic stainless steel, and its surface microhardness was measured to be 1 050~1 350HV_{0.25}, which is about 4~5 times of the untreated substrate. The nitrided layer was mainly consisted of $\epsilon\text{-Fe}_{2.3}\text{N}$ phases and a few α_{N} phase at 350 °C. The nitrided layer consisted of α_{N} , $\epsilon\text{-Fe}_{2.3}\text{N}$ and $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ phase at 450 °C. When the nitriding temperature increases to 550 °C, the nitrided layer mainly consists of $\alpha\text{-Fe}$, CrN and $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ phases, as well as α_{N} and $\epsilon\text{-Fe}_{2.3}\text{N}$ phases disappeared nearly. The anodic polarization curves of the nitrided layer at nitriding temperature of 350 °C and 450 °C in 3.5% NaCl solution showed an obvious passivation region, but no passivation region is found in the unnitrided 2Cr13 stainless steel. The self-corrosion potential E_{corr} increases from -308 mV (vs. SCE) without nitriding to -151 mV and -104 mV, respectively, and the corrosion current density remain in the lower range of 0.03~0.2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. However, the corrosion resistance is relatively deteriorated due to the CrN phase precipitation on the surface of the nitrided layer at 550 °C. The EIS results show that the interfacial charge transfer resistance R_{ct} of the nitrided layer passive film at 350 °C and 450 °C increases from $5.25 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ to $2.76 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ and $3.18 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, respectively. The double layer capacitance C_{dl} decreases from 473 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ to 74 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ and 103 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, respectively, indicating that the passivation film on the surface of the nitrided layer is thicker and denser, which can effectively hinder the permeation and migration of reactive ions and significantly improve the corrosion resistance. It can be concluded that the 2Cr13 martensite stainless steel treated by active screen plasma source nitriding technology to obtain high surface hardness and excellent corrosion resistance.

KEY WORDS: active screen plasma source nitriding; martensitic stainless steel; nitrided layer; phase structure; hardness; corrosion resistance

1985 年, Zhang 等^[1]首先报道了低温 (400 °C) 等离子体渗氮改性奥氏体不锈钢, 获得了无 CrN 相析出的单一氮膨胀奥氏体相改性层, 其在提高表层硬度 (700HV_{0.05}) 的同时, 没有降低抗腐蚀能力。为此, 一系列氮的低温改性技术均在奥氏体不锈钢表面制备出成分、结构及性能相似的氮膨胀奥氏体 (γ_{N}) 相改性层^[2~8]。研究证明, 低温制备的氮膨胀奥氏体相改性层是迄今解决奥氏体不锈钢表面工程问题的最佳途径, 国内外学者同样开展了低温氮改性马氏体不锈钢研究。2003 年, Kim 等^[9]采用 RF 等离子体渗氮技术低温改性 2Cr13 马氏体不锈钢, 首次提出了渗氮温度低于 400 °C 时在马氏体不锈钢表面形成了类似膨胀奥氏体 γ_{N} 相的“膨胀马氏体”相, 称其为 α_{N} 相。Li 等^[10]利用直流离子渗氮技术处理 AISI 410 马氏体不锈钢, 获得了 α_{N} 、 $\epsilon\text{-Fe}_{2.3}\text{N}$ 和 $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ 相组成的渗氮层, 其具有良好的耐蚀性能。雷明凯等^[11]使用等离子体基低能氮离子注入改性处理核电泵阀用 2Cr13 不锈钢, 经 450 °C、4h 处理后, 获得了单一 h.c.p 结构的 $\epsilon\text{-Fe}_{2.3}\text{N}$ 相改性层, 抗孔蚀性能明显改善。刘瑞良等^[12]对 AISI 420 马氏体不锈钢进行 460 °C、4~12 h 等离子体渗氮处理, 均获得了由 $\alpha\text{-Fe}$ 、 $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ 和少量 α_{N} 相组成的渗氮层, 但仅渗氮 12 h 试样的耐蚀性能提高。相较于奥氏体不锈钢低温改性研究而言, 目

前国内外对马氏体不锈钢渗氮层的成分、相结构变化仍缺乏系统研究, 尤其是对渗氮层耐蚀性能的研究还不够深入。

活性屏等离子体源渗氮技术是一种新颖的离子渗氮技术, 其最大的创新在于将阴极电势施加在金属网屏上, 等离子体由炉体和金属网屏共同作用产生, 而工件置于金属网屏内, 施加一定的负偏压或置于悬浮电位, 从而解决了常规离子渗氮因离子轰击工件表面所产生的固有技术问题。该技术已成功应用于多种材料表面改性处理, 特别是应用活性屏等离子体源渗氮技术处理奥氏体不锈钢, 获得了超高表面硬度、优良耐磨性能和抗腐蚀性能的渗氮层^[13~17], 但国内外却很少报道此技术用于改性耐蚀性能相对较差的马氏体不锈钢。因此, 本文为探讨采用活性屏等离子体源渗氮技术提高马氏体不锈钢硬度与耐蚀性能的可行性, 系统研究了温度对渗氮层的成分、组织结构及其耐蚀性能的影响, 为该技术在马氏体不锈钢零部件上的推广应用提供依据。

1 试验材料和方法

试验材料选用热轧态的 2Cr13 马氏体不锈钢, 尺寸为 $\phi 20 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$, 经 200#—1000# SiC 水砂纸逐

级打磨, 1.5 μm 粒度金刚石抛光膏抛光后, 用无水乙醇清洗, 吹干待用。活性屏等离子体源渗氮工艺参数: 工艺温度分别为 350、450、550 $^{\circ}\text{C}$, 纯 NH_3 的渗氮气压为 350 Pa, 试样施加 200 V 负偏压, 处理时间为 6 h。

采用 LEICA MEF 4A 型光学显微镜对渗氮后的 2Cr13 马氏体不锈钢横截面显微组织进行观察, 并通过截面图像测量渗氮层厚度。采用 SHIMADZU EPMA-1600 型电子探针显微分析仪 (EPMA) 对渗氮层横截面的化学成分进行表征。采用 SHIMADZU XRD-6000 型 X 射衍射仪 (XRD, $\text{CuK}\alpha$) 确定渗氮层的相组成, 2θ 范围为 $20.0^{\circ}\sim 100.0^{\circ}$, 扫描速度为 $4 (^{\circ})/\text{min}$, 扫描步长为 0.04° 。采用 HVS-1000A 型显微硬度计测定渗氮层横截面的显微硬度, 载荷砝码为 250 g, 保载时间为 15 s, 取 3 次测量的平均值。

采用 PARSTAT 2273 型电化学工作站对渗氮层在 3.5% NaCl 溶液中的耐蚀性进行评价, 使用三电极测试体系, 其中试样为工作电极, 测试面积为 1 cm^2 , 辅助电极用铂电极, 参比电极用饱和甘汞电极 (SCE)。先将试样置于开路电位下, 5 min 后进行阳极极化曲线测试, 扫描速度为 0.6 mV/s 。在开路电位下钝化 1 h 后, 进行电化学阻抗谱 (EIS) 测量, 扫描范围为 $10\text{ mHz}\sim 100\text{ kHz}$, 扫描方向由高频向低频, 交流激励信号振幅为 $\pm 10\text{ mV}$, 并利用 ZsimpWin 软件对 EIS 数据进行拟合解析。

2 试验结果

2.1 显微组织

活性屏等离子体源渗氮 2Cr13 马氏体不锈钢渗氮层的横截面金相照片如图 1 所示。由图 1 可见, 2Cr13 不锈钢基体为均匀的板条状马氏体组织, 经渗氮后的 2Cr13 不锈钢表层均形成了白亮色化合物层和组织明显细化的氮扩散层, 且 450、550 $^{\circ}\text{C}$ 时化合物层与氮扩散层有明显的界面。随渗氮温度的升高, 化合物层的厚度不断增加, 350、450、550 $^{\circ}\text{C}$ 时化合物层的厚度分别约为 2、18、45 μm 。其中, 渗氮温度为 550 $^{\circ}\text{C}$ 时, 渗氮层表面化合物层是由外表面厚度约为 20 μm 不抗蚀的黑色化合物层和其后厚度约为 25 μm 耐蚀的白亮色化合物层组成。从金相照片同时可见沿渗氮层深度方向的显微硬度压痕。

2.2 成分-深度分布

活性屏等离子体源渗氮 2Cr13 马氏体不锈钢渗氮层横截面成分分布曲线如图 2 所示。由图 2 可见, 渗氮层内部 N 浓度由表及里呈现梯度降低状态。渗氮温度为 350、450、550 $^{\circ}\text{C}$ 时, 渗氮层中 N 的峰值原子分数分别为 25%、20%、21%, N 元素的渗透深度分别为 7、20、48 μm 。渗氮层 N 浓度的分布规律与显微组织观察的化合物层厚度相符合, 表层 C 含量略高很可能是表面污染所致。同时, 渗氮层内部未观察到明显 Fe 和 Cr 元素偏聚现象。

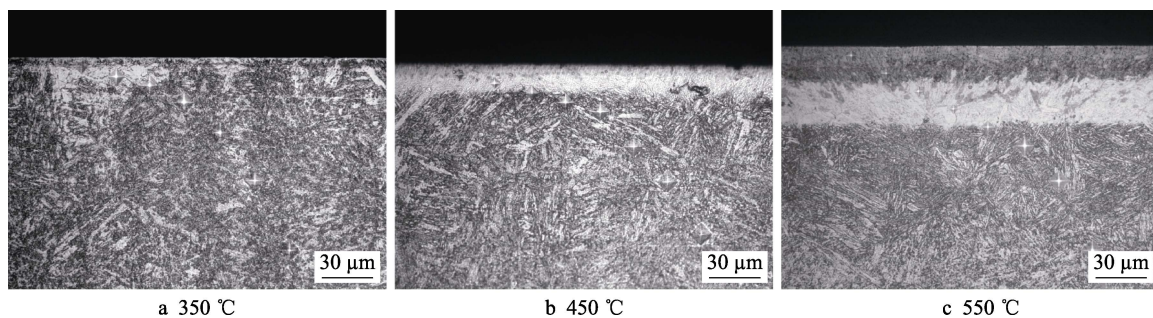


图 1 2Cr13 马氏体不锈钢渗氮层的横截面金相照片

Fig.1 Cross-sectional metallograph of the 2Cr13 martensitic stainless steel nitrided layer

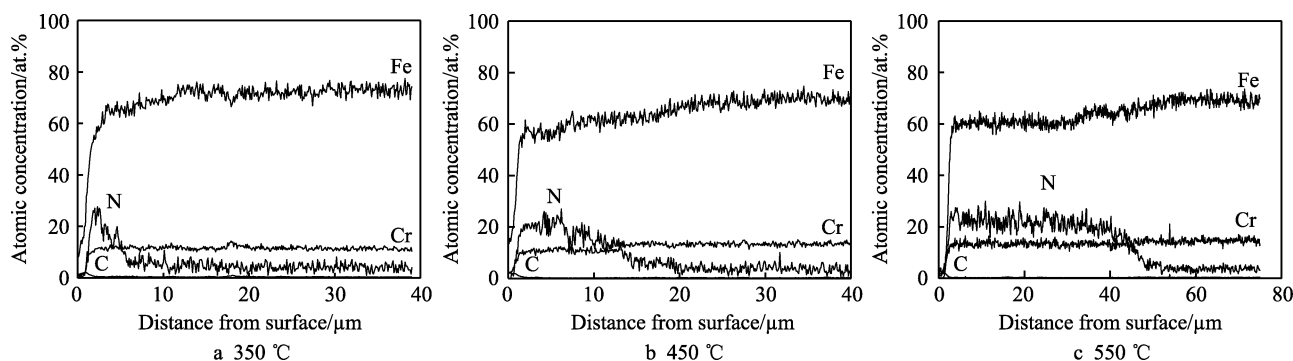


图 2 2Cr13 马氏体不锈钢渗氮层横截面成分分布曲线

Fig.2 Element compositions in the cross section of the 2Cr13 martensitic stainless steel nitrided layer

2.3 相组成

活性屏等离子体源渗氮 2Cr13 马氏体不锈钢渗氮前后的 XRD 图谱见图 3。由图 3 可见, 未渗氮的马氏体不锈钢为 α -Fe 相, 并且没有检测到其他相的衍射峰。渗氮温度为 350 °C 时, 渗氮层由 ϵ -Fe₂₋₃N 相和少量 α N 相构成, 其中 α N 相为 N 元素在 α -Fe 相中的过饱和固溶体, 仍具有体心立方晶格, 其衍射峰相对于 α -Fe 相具有明显宽化且向低角度偏移的特征^[9-10]。渗氮温度为 450 °C 时, 渗氮层由 α N、 ϵ -Fe₂₋₃N 和 γ' -Fe₄N 相构成, 其中 ϵ -Fe₂₋₃N 相的含量逐渐减少, γ' -Fe₄N 相成为渗氮层中的主要组成相。渗氮温度为 550 °C 时, 渗氮层由 α -Fe、CrN 和少量 γ' -Fe₄N 相构成, α N 相和 ϵ -Fe₂₋₃N 相消失。为进一步确定渗氮温度为 550 °C 时, 渗氮层内部白亮色化合物层的相结构, 将改性层表面磨抛去 30 μ m 后, 再进行 XRD 分析, 如图 4 所示。结果表明, 其白亮色化合物层由 α -Fe、 α N 以及微量 CrN 相组成。

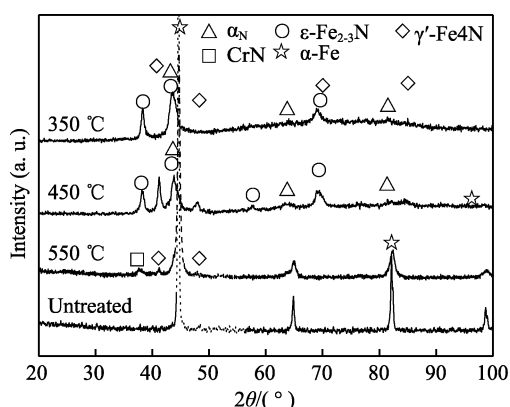


图 3 2Cr13 马氏体不锈钢渗氮前后的 XRD 图谱
Fig.3 XRD spectra of the 2Cr13 martensitic stainless steel before and after nitriding

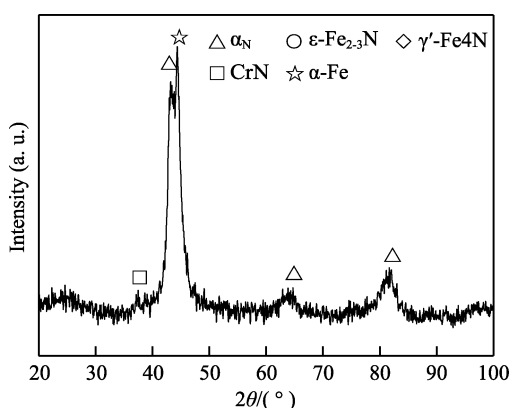


图 4 距渗氮层表面 30 μ m 处的 XRD 图谱
Fig.4 XRD spectra of the nitrided layer in depth 30 μ m from surface

2.4 显微硬度

活性屏等离子体源渗氮 2Cr13 马氏体不锈钢渗

氮层横截面显微硬度分布曲线如图 5 所示。由图 5 可见, 渗氮后的 2Cr13 马氏体不锈钢表面硬度显著提高, 由基体马氏体组织的 280HV_{0.25} 升高至 1050~1350HV_{0.25}, 显微硬度提高 4~5 倍。由渗氮层内部逐渐降低的硬度梯度可以看出, 渗氮温度为 350、450、550 °C 时, 表层硬化深度分别为 7、40、65 μ m。渗氮后的 2Cr13 马氏体不锈钢表面硬度的提高, 主要归因于其表层形成了 α N、 ϵ -Fe₂₋₃N 和 γ' -Fe₄N 等硬质相。渗氮温度为 550 °C 时, 渗氮层表层硬度为 1100HV_{0.25}, 硬化深度约为 20 μ m。随后, 渗氮层内的显微硬度升至 1350HV_{0.25}, 然后呈梯度降低。结合显微组织观察和 XRD 分析结果表明, 渗氮层内部白亮色化合物较表层黑色化合物层具有更高的显微硬度。

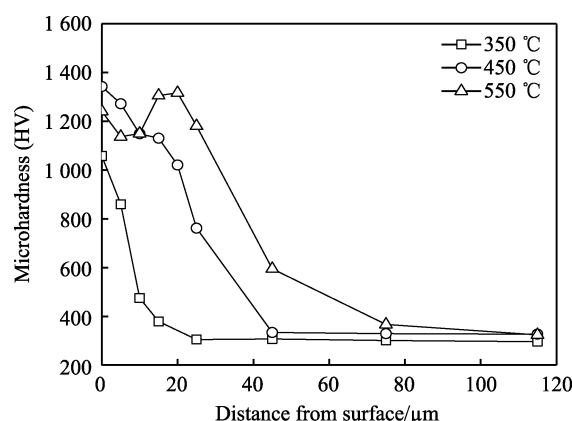


图 5 2Cr13 马氏体不锈钢渗氮层
横截面显微硬度分布曲线

Fig.5 Microhardness in the cross section of the 2Cr13 martensitic stainless steel nitrided layer

2.5 耐蚀性能

活性屏等离子体源渗氮 2Cr13 马氏体不锈钢渗氮前后试样的阳极极化曲线如图 6 所示。由图 6 可见, 在 3.5% NaCl 溶液中, 未渗氮处理的 2Cr13 不锈钢始

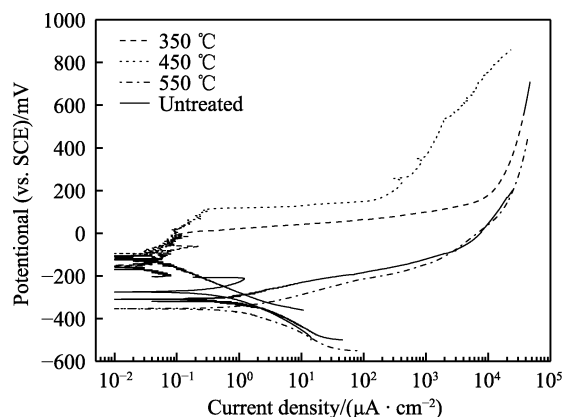


图 6 2Cr13 马氏体不锈钢渗氮前后试样
在 3.5% NaCl 溶液中的阳极极化曲线
Fig.6 Anodic polarization curves of the 2Cr13 martensitic stainless steel before and after nitriding in 3.5% NaCl aqueous solution

终处于活化溶解状态,没有出现明显的钝化区,自腐蚀电位 E_{corr} 为 -308 mV (vs. SCE)。350、450 °C 渗氮层的阳极极化曲线出现了明显的钝化区,呈现出活化溶解、自钝化到点蚀击穿的过程特征,自腐蚀电位 E_{corr} 分别是 -151 、 -104 mV ,点蚀击穿电位 E_{pt} 分别是 12 、 109 mV ,随着测试电位的升高,腐蚀电流密度 J_p 均维持在较低的范围 ($0.03 \sim 0.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)。550 °C 渗氮层的阳极极化曲线始终处于活化溶解状态,自腐蚀电位 E_{corr} 是 -354 mV 。显然,低温 ($<450 \text{ °C}$) 活性屏等离子体源渗氮 2Cr13 马氏体不锈钢渗氮层的耐蚀性能显著提高,表现出奥氏体不锈钢的耐蚀程度,而 550 °C 时渗氮层由于 CrN 相的析出,耐蚀性能恶化。

活性屏等离子体源渗氮 2Cr13 马氏体不锈钢渗氮前后试样的电化学阻抗谱如图 7 所示。由图 7 可见,在 3.5% NaCl 溶液中,渗氮与未渗氮的 2Cr13 马氏体不锈钢表层钝化膜的 Nyquist 图均呈现出单一容抗弧, Bode 图均明显观察到 1 个相位角峰,故电极系统有 1 个时间常数。与未渗氮的 2Cr13 不锈钢相比,350、450 °C 渗氮层钝化膜的阻抗模值 $|Z|$ 增大、相位角平台更宽、容抗弧曲率半径变大,说明其钝化膜电容相应增强,致密性增大,保护性更好。采用等效电

路 $R_s - (R_{\text{ct}} // \text{CPE})$ 对测试的全部 EIS 数据进行拟合,其中 R_s 为溶液电阻, R_{ct} 为电荷转移电阻, CPE 为代表双电层电容特性的常相位角元件,其阻抗 Z_{CPE} 为:

$$Z_{\text{CPE}} = (j\omega)^{-n} / Y_0 \quad (1)$$

式中: ω 为角频率, rad/s ; Y_0 为 CPE 参数, $\text{F}/(\text{s}^{n-1} \cdot \text{cm}^2)$; n 为无量纲的指数,表示 CPE 偏离纯电容的程度,其值越接近 1,表明其钝化膜越接近理想电容。

图 7 中拟合曲线与实测曲线具有很好的拟合度,各元件拟合误差均在 5% 以内,说明该等效电路基本反映了实际的腐蚀行为。等效电路的拟合参数见表 1,同时按式 (2) 计算的双电层电容 C_{dl} 。

$$C_{\text{dl}} = Y_0^{1/n} R_{\text{ct}}^{\left(\frac{1-n}{n}\right)} \quad (2)$$

表 1 2Cr13 马氏体不锈钢渗氮前后试样钝化膜等效电路拟合值

Tab.1 Fitted values of equivalent circuit of passivation film for the 2Cr13 martensitic stainless steel before and after nitriding

Nitriding temperature/°C	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Y_0/(\text{F} \cdot \text{s}^{n-1} \cdot \text{cm}^2)$	n	$R_{\text{ct}}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_{\text{dl}}/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2)$
Untreated	11.9	3.136×10^{-4}	0.872	5.25×10^4	473
350	15.0	5.728×10^{-5}	0.914	2.76×10^5	74
450	14.0	7.908×10^{-5}	0.925	3.18×10^5	103
550	14.5	1.910×10^{-4}	0.892	8.59×10^4	270

由表 1 可知,350、450 °C 渗氮层钝化膜具有更高的电荷转移电阻和更低的双电层电容,说明该渗氮条件下 2Cr13 马氏体不锈钢表层形成的钝化膜更厚,致密性更好,能有效阻碍反应离子的渗透和迁移,耐蚀性能明显提高,这与极化曲线测试的结果相吻合。

3 分析讨论

活性屏等离子体源渗氮技术是基于气体辉光放电原理和 Post-Discharge 渗氮技术发展而来的,等离子体是在渗氮炉体与内置金属网屏间产生,工件表面通过热辐射升高至渗氮所需温度,并与混合的离子、电子以及中性粒子共同作用完成渗氮过程,故称其为活性屏等离子体源渗氮。通过控制活性屏等离子体源渗氮温度,可在 2Cr13 马氏体不锈钢表面形成厚度约为 $2 \sim 45 \mu\text{m}$, N 原子分数为 20%~25%,由 $\epsilon\text{-Fe}_{2.3}\text{N}$ 、 $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ 、 α_{N} 、CrN 等相组成的渗氮层。渗氮温度为 350 °C 时,渗氮层由 α_{N} 相和 $\epsilon\text{-Fe}_{2.3}\text{N}$ 相构成, α_{N} 相是 N 在 $\alpha\text{-Fe}$ 相中的过饱和固溶体,仍具有体心立方晶格,其衍射峰位相比 α 相的衍射峰位向低角度偏移。这是由于 N 的过饱和固溶引起晶格膨胀,晶面间距增大所致。由于该渗氮温度较低,且 N 在 ϵ 相的扩散系数比 α 相小,使得渗氮层表面的 N 含量 (原子分数为 25%) 较高,而厚度较薄。渗氮温度为 450 °C

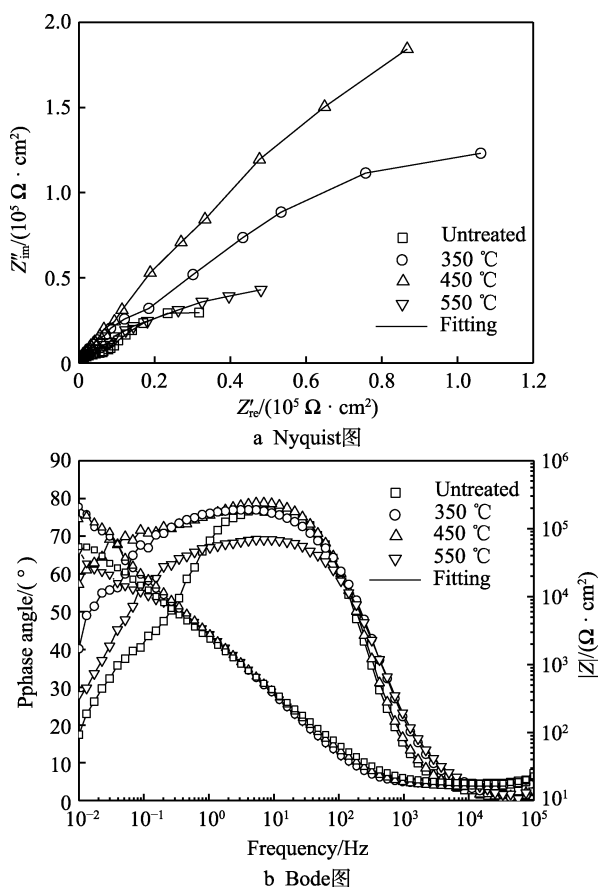


图 7 2Cr13 马氏体不锈钢渗氮前后试样在 3.5% NaCl 溶液中的电化学阻抗谱

Fig.7 EIS measurements for the 2Cr13 martensitic stainless steel before and after nitriding in 3.5% NaCl aqueous solution: a) Nyquist plots; b) Bode plots

时, 渗氮层由 α_N 、 ϵ -Fe_{2.3}N 和 γ' -Fe₄N 相构成, 其中 ϵ -Fe_{2.3}N 相含量逐渐减少, γ' -Fe₄N 相成为渗氮层中的主要组成相, 并且没有检测到 CrN 相的衍射峰, 说明活性屏等离子体源渗氮在该温度下仍可抑制 CrN 相的沉淀析出。通过离子渗氮技术处理 AISI 420 马氏体不锈钢, 在渗氮温度为 450 °C 时, 有 CrN 相的析出^[18]。当渗氮温度升至 550 °C 时, 渗氮层表面黑色化合物层的相结构由 α -Fe、CrN 和少量的 γ' -Fe₄N 相组成, 内部白亮化合物层由 α -Fe、 α_N 以及 CrN 相组成, 而 ϵ -Fe_{2.3}N 相完全消失。由于渗氮温度的升高, 有理由相信亚稳态的 α_N 相受热激活的作用分解, 并且与 Cr 元素结合, 形成更稳定的 CrN 相, 使 α_N 相衍射峰回移到原 α -Fe 相的衍射峰位。Corengia 等^[19]利用直流脉冲等离子体处理 AISI 410 马氏体不锈钢, 同样观察到了渗氮层由表层暗区和内部亮区构成的现象, 并且暗区和亮区的转变与渗氮温度和时间有关。Xi 等^[18,20]采用离子渗氮技术在 350~550 °C 处理 AISI 420 马氏体不锈钢 15 h, 获得了相似的相结构变化规律。在 350 °C 时, 改性层由 α_N 和 ϵ -Fe_{2.3}N 双相组成; 450 °C 时的改性层主要由 γ' -Fe₄N 相和 α_N 相组成, 而 ϵ -Fe_{2.3}N 相较少, 并伴随着 CrN 相的析出; 550 °C 时的改性层则为 ϵ -Fe_{2.3}N、CrN 和 γ' -Fe₄N 的多相组织, 其中 α_N 、 ϵ -Fe_{2.3}N 相基本消失, γ' -Fe₄N 相进一步增多, α_N 相高温分解为 α 相和 CrN 相。

虽然已有学者采用了低温渗氮、氮离子注入等多种氮表面合金化改性技术应用于 Cr13 系列马氏体不锈钢, 制备出没有 CrN 相析出的改性层, 但其在显著提高基体硬度的同时, 耐蚀性能并没有相应的提高, 甚至出现了恶化现象^[21-23]。究其原因是, 高能离子直接轰击工件表面, 极易因工件几何形状因素造成其表面温度分布不均和边缘效应, 导致不均匀的渗氮效果和较差的表面质量, 而活性屏等离子体源渗氮技术完全克服了常规离子渗氮技术存在的表面电弧损伤、表面温度不均及边缘效应, 表面渗氮层更均匀致密, 故耐蚀性能显著提高。Sousa 等^[24]对比研究了常规离子渗氮和活性屏等离子体源渗氮处理 AISI 420 马氏体不锈钢, 结果显示, 活性屏等离子体源渗氮马氏体不锈钢表面获得了性能更加均匀的渗氮层, 没有出现常规离子渗氮在基体表面形成的烧蚀环。Nii 等^[25]研究发现, 常规离子渗氮 SUS 430 铁素体不锈钢渗氮层在 3.5% NaCl 溶液中的耐蚀性能明显恶化, 而活性屏离子渗氮显著提高了基体的耐蚀性能, 归因于其表面形成的 S^α 相和更均匀的渗氮层。Li 等^[26]的研究表明, 在较低温度 (<480 °C) 下等离子体源渗氮 AISI 420 马氏体不锈钢, 其表面形成了更均匀的渗氮层, 且具有耐磨抗蚀的复合性能。因此, 活性屏等离子体源渗氮技术处理 2Cr13 马氏体不锈钢具有高的表面硬度和更优的耐腐蚀性能, 完全适合在马氏体不锈钢零部件上复合改性的应用。

4 结论

1) 活性屏等离子体源渗氮 2Cr13 马氏体不锈钢在工艺温度为 350~550 °C、处理时间为 6 h 条件下, 获得了厚度 2~45 μm , N 原子分数为 20%~25% 的渗氮层。渗氮温度为 350 °C 时, 渗氮层厚度约 2 μm , 由 ϵ -Fe_{2.3}N 和少量 α_N 相构成; 450 °C 渗氮层厚度约 18 μm , 由 α_N 、 ϵ -Fe_{2.3}N 和 γ' -Fe₄N 相构成, 其中 ϵ -Fe_{2.3}N 相含量减少; 550 °C 渗氮层表面黑色化合物层厚度约 20 μm , 由 α -Fe、CrN 和少量的 γ' -Fe₄N 相构成, 内部白亮化合物层厚度约为 25 μm , 由 α -Fe、 α_N 以及微量 CrN 相构成, 而 ϵ -Fe_{2.3}N 相完全消失。

2) 活性屏等离子体源渗氮后的 2Cr13 马氏体不锈钢, 其表面显微硬度由基体马氏体组织的 280HV_{0.25} 升高至 1050~1350HV_{0.25}。在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线结果显示, 350、450 °C 渗氮层出现明显钝化区, 腐蚀速率显著降低, 抗点蚀性能显著提高; 550 °C 渗氮层表面因 CrN 相析出, 耐蚀性能相对恶化。通过交流阻抗分析可知, 350、450 °C 渗氮层表面钝化膜具有更高的电荷转移电阻和更低的双电层电容, 能有效地阻碍反应离子的渗透和迁移, 因此耐蚀性能明显提高。

参考文献:

- [1] ZHANG Z L, BELL T. Structure and Corrosion Resistance of Plasma Nitrided Stainless Steel[J]. Surface Engineering, 1985, 1(2): 131-136.
- [2] BARANOWSKA J, FRANKLIN S E, KOCHMAŃSKA A. Wear Behaviour of Low-Temperature Gas Nitrided Austenitic Stainless Steel in a Corrosive Liquid Environment[J]. Wear, 2007, 263(1-6): 669-673.
- [3] MINGOLO N, TSCHIPTSCHIN A P, PINEDO C E. On the Formation of Expanded Austenite during Plasma Nitriding of an AISI 316L Austenitic Stainless Steel[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(7): 4215-4218.
- [4] ZHANG Xiang-feng, WANG Jun, FAN Hong-yuan, et al. Erosion-Corrosion Resistance Properties of 316L Austenitic Stainless Steels after Low-Temperature Liquid Nitriding [J]. Applied Surface Science, 2018, 440: 755-762.
- [5] COLLINS G A, HUTCHINGS R, TENDYS J. Plasma Immersion Ion Implantation of Steels[J]. Materials Science and Engineering: A, 1991, 139: 171-178.
- [6] LEI M K, ZHU X M. Plasma-Based Low-Energy Ion Implantation of Austenitic Stainless Steel for Improvement in Wear and Corrosion Resistance[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 193(1/2/3): 22-28.
- [7] LI G Y, LEI M K. Microstructure and Properties of Plasma Source Nitrided AISI 316 Austenitic Stainless Steel[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2017,

- 26(1): 418-423.
- [8] CHE H L, LEI M K. Microstructure of Perfect Nitrogen-Expanded Austenite Formed by Unconstrained Nitriding[J]. Scripta Materialia, 2021, 194: 113705.
- [9] 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.
- [10] 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(8): 2036-2049.
- [11] 雷明凯, 王克胜, 欧伊翔, 等. 泵阀用 2Cr13 马氏体不锈钢等离子体基低能氮离子注入研究[J]. 金属学报, 2011, 47(12): 1490-1494.
- LEI Ming-kai, WANG Ke-sheng, OU Yi-xiang, et al. Plasma-Based Low-Energy Nitrogen Ion Implantation of 2Cr13 Martensitic Stainless Steel Used in Pumps and Valves[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2011, 47(12): 1490-1494.
- [12] 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, 38(5): 140-146.
- LIU Rui-liang, XU Ang, XU Hong-tao, et al. Microstructure and Corrosion Resistance Properties of Low Temperature Nitrided Layer on AISI420 Stainless Steel Surface[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2017, 38(5): 140-146.
- [13] LI C X, BELL T. Sliding Wear Properties of Active Screen Plasma Nitrided 316 Austenitic Stainless Steel[J]. Wear, 2004, 256(11-12): 1144-1152.
- [14] LI C X, BELL T. Corrosion Properties of Active Screen Plasma Nitrided 316 Austenitic Stainless Steel[J]. Corrosion Science, 2004, 46(6): 1527-1547.
- [15] GALLO 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(1): 89-91.
- [16] 缪跃琼, 高玉新, 郑少梅. 304 不锈钢双活性屏离子渗氮[J]. 表面技术, 2016, 45(4): 95-98.
- MIAO Yue-qiong, GAO Yu-xin, ZHENG Shao-mei. Double Active Screen Plasma Nitriding of 304 Stainless Steel[J]. Surface Technology, 2016, 45(4): 95-98.
- [17] 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.
- [18] XI Yun-tao, LIU Dao-xin, HAN Dong. Improvement of Corrosion and Wear Resistances of AISI 420 Martensitic Stainless Steel Using Plasma Nitriding at Low Temperature[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(12): 2577-2583.
- [19] CORENGIA P, YBARRA G, MOINA C, et al. Microstructure and Corrosion Behaviour of DC-Pulsed Plasma Nitrided AISI 410 Martensitic Stainless Steel[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 187(1): 63-69.
- [20] XI Yun-tao, LIU Dao-xin, HAN Dong. Improvement of Erosion and Erosion-Corrosion Resistance of AISI420 Stainless Steel by Low Temperature Plasma Nitriding[J]. Applied Surface Science, 2008, 254(18): 5953-5958.
- [21] ESFANDIARI M, DONG H. The Corrosion and Corrosion-Wear Behaviour of Plasma Nitrided 17-4PH Precipitation Hardening Stainless Steel[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 202(3): 466-478.
- [22] 李成涛, 赵彦芬, 方可伟, 等. 离子渗氮马氏体不锈钢的微观组织与腐蚀行为[J]. 材料热处理学报, 2016, 37(6): 210-214.
- LI Cheng-tao, ZHAO Yan-fen, FANG Ke-wei, et al. Microstructure and Corrosion Behavior of Nitrided X12Cr13 Martensitic Stainless Steel[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2016, 37(6): 210-214.
- [23] 刘瑞良, 韦朝阳, 徐昂, 等. AISI431 不锈钢表面“膨胀” α 相层的制备和性能[J]. 材料热处理学报, 2017, 38(4): 165-172.
- LIU Rui-liang, WEI Chao-yang, XU Ang, et al. Preparation and Properties of “Expanded” α Phase Layer on AISI431 Stainless Steel[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2017, 38(4): 165-172.
- [24] DE SOUSA R R M, DE ARAÚJO F O, RIBEIRO K J B, et al. Ionic Nitriding in Cathodic Cage of AISI 420 Martensitic Stainless Steel[J]. Surface Engineering, 2008, 24(1): 52-56.
- [25] NII H, NISHIMOTO A. Surface Modification of Ferritic Stainless Steel by Active Screen Plasma Nitriding[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2012, 379(1): 1-7.
- [26] LI Yang, HE Yong-yong, XIU Jun-jie, et al. Wear and Corrosion Properties of AISI 420 Martensitic Stainless Steel Treated by Active Screen Plasma Nitriding[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 329: 184-192.

责任编辑: 刘世忠