

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.2015.05.007

## 双相不锈钢高温快速离子渗氮表面改性\*

董合振, 徐久军, 王 亮

(大连海事大学 交通运输装备与海洋工程学院, 辽宁 大连 116026)

**摘 要:** 在双相不锈钢等离子体渗氮表面改性过程中, 为了避免 N 原子与 Cr 原子结合形成 CrN 的析出使基体中 Cr 元素含量减少进而降低双相不锈钢的耐蚀性能, 通常渗氮温度选取低于 450 °C。温度低, N 原子的扩散速率慢, 存在渗氮时间长, 渗氮层较薄等问题。对 SS2205 双相不锈钢在不同时间进行了高温快速离子渗氮研究, 结果表明: 在 540 °C 条件下, 渗氮时间为 1 h 时, 可得到 8 μm 厚且没有明显 CrN 析出的渗氮层, 使其表面硬度显著提高; 与 440 °C、4 h 条件下得到的渗氮层相比, 厚度增加了一倍, 表面硬度提高 50% 左右, 且耐点蚀性能并没有严重下降。

**关键词:** SS2205 双相不锈钢; 等离子体渗氮; 耐点蚀性

**中图分类号:** TG174.44

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1007-9289(2015)05-0044-05

### Surface Modification on Duplex Stainless Steels by High Temperature Rapid Plasma Nitriding

DONG He-zhen, XU Jiu-jun, WANG Liang

(College of Transportation Equipments and Ocean Engineering, Dalian Maritime University, Dalian 116026, Liaoning)

**Abstract:** In the surface modification process of duplex stainless steel using plasma nitriding, N atoms combine with Cr atoms of duplex stainless steel to precipitate CrN, resulting in the reduction of Cr elements in the matrix and then the decrease of the corrosion resistance of duplex stainless steel. To overcome these defects unmentioned above, the nitriding temperature is generally selected below 450 °C. However, the diffusion rate of nitrogen atoms is much lower at low temperature, leading to the long nitriding time and thin nitriding layer. In this paper, the high temperature rapidly plasma nitriding of SS2205 duplex stainless steel with different time was studied. The results show that when the nitriding temperature is 540 °C and the nitriding time is 1 h, a nitriding layer of 8 μm in thickness can be obtained on the surface of duplex stainless steel without obvious CrN precipitation. Compared with the nitriding layer obtained at 440 °C for 4 h, the thickness is doubled and the surface hardness is also improved about 50%, while the pitting corrosion resistance is not damaged seriously.

**Keywords:** SS2205 duplex stainless steel; plasma nitriding; pitting corrosion resistance

## 0 引 言

双相不锈钢由奥氏体和铁素体两相组成, 兼有奥氏体不锈钢和铁素体不锈钢的双重特性。与铁素体不锈钢相比, 塑性、韧性更高, 无室温脆性, 耐晶间腐蚀性能和焊接性能均显著提高; 与奥氏体不锈钢相比, 屈服强度高且耐点蚀性能

有明显提高。因此, 双相不锈钢在石油管道、船舶运输、化工容器等设备中有着广泛的应用<sup>[1]</sup>。在腐蚀性较强且对摩擦磨损性能有所要求的环境中, 这种材料表面硬度低, 耐磨性能差的特点<sup>[2]</sup>使其应用受到一定限制。等离子体渗氮可以在双相不锈钢表面形成氮化物, 使其硬度、耐

**收稿日期:** 2015-06-19; **修回日期:** 2015-09-26; **基金项目:** \* 国家自然科学基金(51179017)

**通讯作者:** 王亮(1962-), 男(汉), 教授, 博士; **研究方向:** 金属表面改性; **Tel:** (0411) 8472 3531; **E-mail:** wlimt@dlmu.edu.cn

**网络出版日期:** 2015-09-09 15:11; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20150909.1511.002.html>

**引文格式:** 董合振, 徐久军, 王亮. 双相不锈钢高温快速离子渗氮表面改性 [J]. 中国表面工程, 2015, 28(5): 44-48. Dong H Z, Xu J J, Wang L. Surface modification on duplex stainless steels by high temperature rapid plasma nitriding [J]. China Surface Engineering, 2015, 28(5): 44-48.

磨性显著提高,是双相不锈钢表面改性的主要技术之一<sup>[3-4]</sup>。为了避免在渗氮过程中Cr原子与N原子结合形成CrN的析出破坏双相不锈钢的耐蚀性,通常认为双相不锈钢进行离子渗氮的温度应低于450℃左右<sup>[1,5-8]</sup>。B. Larisch等<sup>[9]</sup>在350℃对X2CrNiMoN22-5-3双相不锈钢离子渗氮26h获得的渗层厚度仅为1.7 μm。Carlos Eduardo Pinedo等<sup>[10]</sup>在400℃对AISI F51双相不锈钢进行20h离子渗氮处理获得的渗氮层厚度大约为3 μm。可见低温渗氮时间较长,渗氮效率较低。温度是影响元素扩散的主要因素,温度低,氮原子的扩散系数小,进而扩散速率慢。文中通过对SS2205双相不锈钢进行高温短时间渗氮研究,期望快速获得较厚且没有CrN析出的渗氮层,在不降低其耐蚀性能的前提下,缩短渗氮时间,提高渗氮效率。

## 1 材料及方法

试验材料为SS2205双相不锈钢,奥氏体与铁素体各占50%,各元素的含量如表1所示。利用电火花线切割机沿SS2205双相不锈钢试棒横截面切成厚度为5mm的圆饼形试样,使用240、500、800、1000和1500号砂纸对试样表面进行粗磨,达到一定的平整度后,再用规格为3.5 μm的金刚石抛光剂进行抛光,最后在丙酮和酒精中分别超声清洗去除表面油污,保持样品表面干净光亮。

表1 SS2205双相不锈钢的化学成分

Table 1 Chemical composition of the SS2205 duplex stainless steel (w/%)

Element	C	Cr	Ni	Mo	Fe
Content	<0.03	21.00	4.5	2.5	Bal.

渗氮处理在自行研制的等离子体渗氮炉中进行<sup>[11]</sup>,炉体作为阳极,带有孔洞的双层圆筒作为放电系统的阴极并形成空心阴极放电结构,样品放在与阴极相连的样品台上,炉内通入NH<sub>3</sub>,调节脉冲电压650~700V,电流4~8A,利用空心阴极放电使双层阴极圆筒温度快速上升对样品进行辐射加热,加上等离子体放电产生的离子轰击,可以使样品快速(30℃/min)升温到渗氮温度。通过调节NH<sub>3</sub>流量计使炉内气压控制在

500 Pa左右。对SS2205双相不锈钢分别进行低温和高温离子渗氮试验,即在440℃渗氮4h的低温渗氮;在540℃进行不同时间的高温快速离子渗氮,渗氮时间为0.5、1.0和2.0h。渗氮处理结束后,样品随炉冷却至室温。

将渗氮处理后的样品沿垂直于表面方向切开,用镶嵌机镶好样品,进行抛光、腐蚀,利用OLYMPUS金相显微镜观察金相组织及渗氮层的厚度;采用D/MAX-Ultima型X射线衍射仪分析样品表面的相结构和组成,靶材选用Cu靶,Kα辐射(λ=0.154 nm);利用MH-6型显微硬度计对样品表面显微硬度进行测量,载荷100g,保压时间为5s;耐点蚀性能测试选用质量分数3.5%的NaCl溶液作为腐蚀液,利用辰华CHI660电化学工作站测量未处理样品和不同条件渗氮样品的阳极极化曲线,温度为室温,扫描范围-0.6~1.6V,扫描速率为2mV/s,用标准三电极法连接电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为Pt电极,工作电极为样品(面积为1cm<sup>2</sup>);样品耐蚀性能测试后利用OLYMPUS金相显微镜观察样品表面的腐蚀形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 渗氮层金相显微形貌

图1是不同条件下渗氮样品截面的金相显微照片。从图1(a)中可以看出,低温440℃渗氮4h后样品表面获得的渗氮层厚度为4 μm。高温540℃不同时间渗氮获得的渗氮层厚度不同,渗氮时间0.5h样品渗氮层厚度在5 μm左右,与低温440℃渗氮4h样品渗氮层厚度相当,见图1(b);从图1(c)中可以看出渗氮时间增加到1h,渗氮层厚度约为8 μm,较440℃渗氮4h样品渗氮层厚度增加一倍;当渗氮时间为2h时,样品渗氮层厚度进一步增加,约为12 μm,如图1(d)所示。高温540℃渗氮0.5h、1h和低温440℃渗氮4h获得的渗氮层都呈白亮色,表明渗氮层耐腐蚀性较好,然而540℃渗氮2h样品渗层中有黑色腐蚀产物生成,说明样品表面有CrN的析出,耐腐蚀性下降。

### 2.2 表面硬度

利用MH-6型显微硬度计对样品表面显微硬度进行测量,结果如图2所示。未渗氮处理SS2205双相不锈钢的表面硬度约为300HV<sub>0.1</sub>,硬

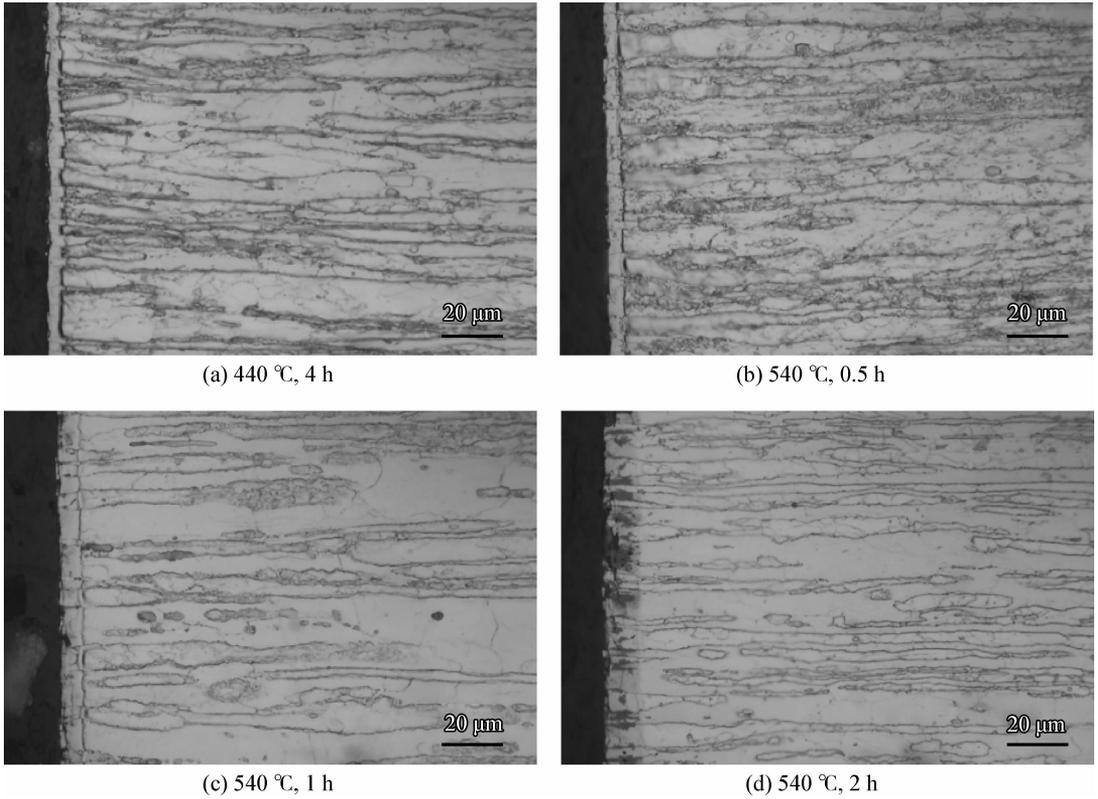


图1 渗氮样品截面金相显微照片

Fig. 1 Optical cross section images of the nitrated samples

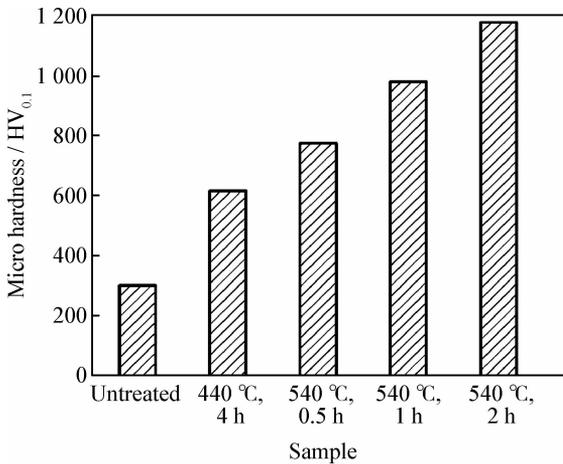


图2 未处理样品与渗氮样品的表面显微硬度

Fig. 2 Micro hardness of the untreated sample and nitrated samples

度较低。低温 440 °C 渗氮 4 h 样品表面硬度为 612 HV<sub>0.1</sub>, 是基体硬度的两倍多, 表面硬度提高。高温 540 °C 不同时间渗氮后样品的表面硬度提高更为显著, 渗氮 0.5 h 样品表面硬度为 774 HV<sub>0.1</sub>, 较低温 440 °C 渗氮 4 h 样品的表面硬度有所增加; 渗氮时间为 1 h 时, 样品表面硬度提高到 980 HV<sub>0.1</sub>, 约为未处理样品表面硬度的 3 倍, 较低温 440 °C

渗氮 4 h 样品的表面硬度提高了 50% 左右, 主要是因为渗氮层厚度的增加使其表面硬度受基体的影响减小; 渗氮时间为 2 h 时, 渗氮层厚度进一步增加, 硬质相 CrN 析出也起到一定的弥散强化作用, 样品表面硬度提高到 1 178 HV<sub>0.1</sub>。

### 2.3 渗氮层相结构

对未处理样品和不同条件渗氮后的样品进行 X 射线衍射测试, 根据衍射图谱数据进行 ASTM 标准卡片检索, 样品的物相组成标定结果如图 3 所示。未处理 SS2205 双相不锈钢衍射图谱显示有奥氏体的 (111) (200) (220) 晶面衍射峰和铁素体的 (110) (200) 晶面衍射峰, 表明基体由奥氏体和铁素体两相组成。低温 440 °C 渗氮 4 h 样品衍射图谱中铁素体和奥氏体的衍射峰消失, 出现了新的较宽衍射峰, 是晶格常数不同于奥氏体和铁素体的一种新相, Ichii 和 Bell 等研究者认为是一种氮原子溶入晶格间隙形成的膨胀奥氏体相, 称之为  $\gamma_N$  相或 S 相<sup>[12-14]</sup>。此外, 由于氮元素是扩大奥氏体相区的元素, 渗氮过程中随着氮元素含量的增加, 铁素体相也转变为  $\gamma_N$  相。高温 540 °C 离子渗氮 0.5 h 和 1 h 的样品衍射图谱

中也形成了以  $\gamma_N$  相为主的衍射峰,没有观察到明显的 CrN 衍射峰,这一结果与金相图中渗氮层呈亮白色对应;当渗氮时间为 2 h 时,样品的衍射图谱中除了  $\gamma_N$  相衍射峰,也有较弱的 CrN 衍射峰出现,表明渗氮层中有 CrN 析出,同在渗氮层金相图中观察到有较多的黑色腐蚀产物对应。

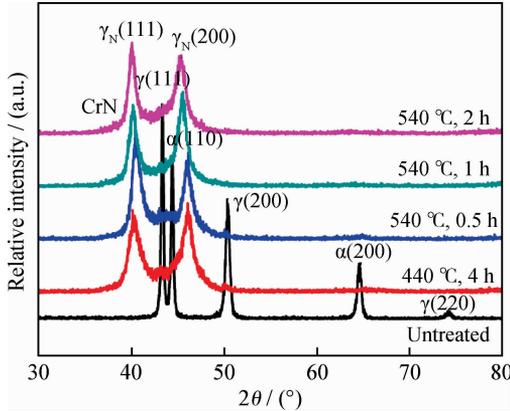


图 3 未处理样品与渗氮样品 X 射线衍射图谱  
Fig. 3 XRD patterns of the untreated sample and nitrided samples

### 2.4 耐点蚀性能

未处理样品和不同条件渗氮样品的阳极极化曲线如图 4 所示。原始 SS2205 双相不锈钢的自腐蚀电位在  $-0.2$  V, 自腐蚀电流密度为  $4.08 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>, 电位在  $-0.2$  V 到  $1.0$  V 时, 电流密度增加缓慢, 当电位大于  $1.0$  V 时, 电流密度迅速增大, 表明点蚀电位在  $1.0$  V 左右, 样品表面发生了点腐蚀。低温  $440$  °C 渗氮 4 h 样品自腐蚀电位在  $-0.05$  V 左右, 与未处理样品相比提高了  $0.15$  V, 自腐蚀电流密度为  $2.19 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>, 较原始双相不锈钢的有所降低, 点蚀电位也提高到  $1.2$  V, 表明低温  $440$  °C 渗氮样品耐点蚀性能优于未处理样品; 高温  $540$  °C 渗氮 0.5 h 样品自腐蚀电位在  $-0.2$  V 左右, 自腐蚀电流密度为  $3.24 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>, 点蚀电位为  $1.0$  V;  $540$  °C 渗氮 1 h 样品的自腐蚀电位提高到  $0$  V 左右, 自腐蚀电流密度为  $3.17 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>。当电位升高到  $0.5$  V 时, 两者的腐蚀电流密度较原始样品的都略有增大。  $540$  °C 渗氮 2 h 样品自腐蚀电位下降到  $-0.35$  V 左右, 自腐蚀电流密度增大到  $3.17 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>, 点蚀电位在  $0.9$  V, 钝化电位区间减小, 在电位  $0.2 \sim 1.0$  V 之间腐蚀电流密度较未处理样品增大了数量级, 样品表面发生了较严重的点蚀和均匀腐蚀, 耐腐蚀性能明显变差。

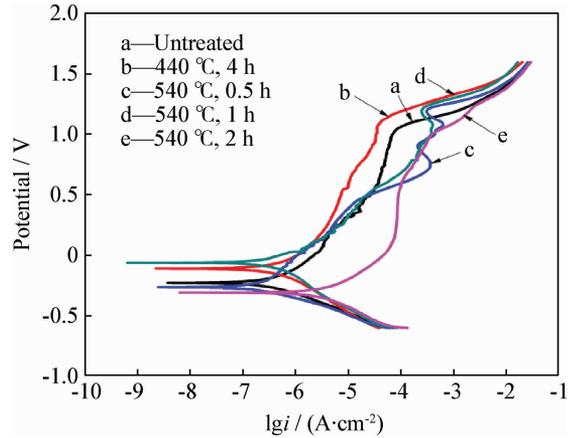


图 4 未处理样品与渗氮样品的极化曲线  
Fig. 4 Polarization curves of the untreated sample and nitrided samples

图 5 是未处理样品和不同条件下渗氮样品经过电化学腐蚀测试后在金相显微镜下观察到的表面形貌。从图 5(a) 中可以看出未处理 SS2205 双相不锈钢表面有很多腐蚀坑, 大小在  $8 \mu\text{m}$  左右, 说明样品在氯离子作用下发生了点腐蚀。低温  $440$  °C 渗氮 4 h 样品经电化学腐蚀测试后, 表面腐蚀坑明显减少, 耐点蚀性能较好, 见图 5(b)。高温  $540$  °C 渗氮样品经电化学测试后表面呈现出了不同腐蚀形貌特征, 从图 5(c)(d) 中可以看出虽然渗氮时间为 0.5 h 样品和渗氮时间为 1 h 样品表面较低温  $440$  °C 渗氮 4 h 样品表面腐蚀坑数量增多, 但仍少于未处理样品, 耐点蚀性能较未处理样品相比并未受到明显破坏; 图 5(e) 中渗氮时间 2 h 样品表面分布着一些较大的点蚀坑和黑色腐蚀产物, 说明样品表面受到了严重的腐蚀, 耐腐蚀性能较未处理样品变差。

### 3 结 论

(1) 高温快速离子渗氮处理可以在 SS2205 双相不锈钢表面获得以  $\gamma_N$  相为主的渗氮层, 高温  $540$  °C 渗氮 1 h 样品与低温  $440$  °C 渗氮 4 h 样品相比, 渗氮层厚度增加了一倍, 表面硬度提高 50% 左右, 渗氮效率明显提高。

(2) 通过电化学腐蚀测试和样品表面腐蚀形貌观察可以看出, 高温  $540$  °C 离子渗氮 0.5 h 和 1 h 样品的耐点蚀性能略低于低温  $440$  °C 渗氮 4 h 样品耐点蚀性能, 但较未处理样品耐点蚀性能并没有严重降低; 当渗氮时间进一步增加到为 2 h 时, 由于 CrN 的析出, 使基体中 Cr 含量降低, 耐点蚀性能变差。

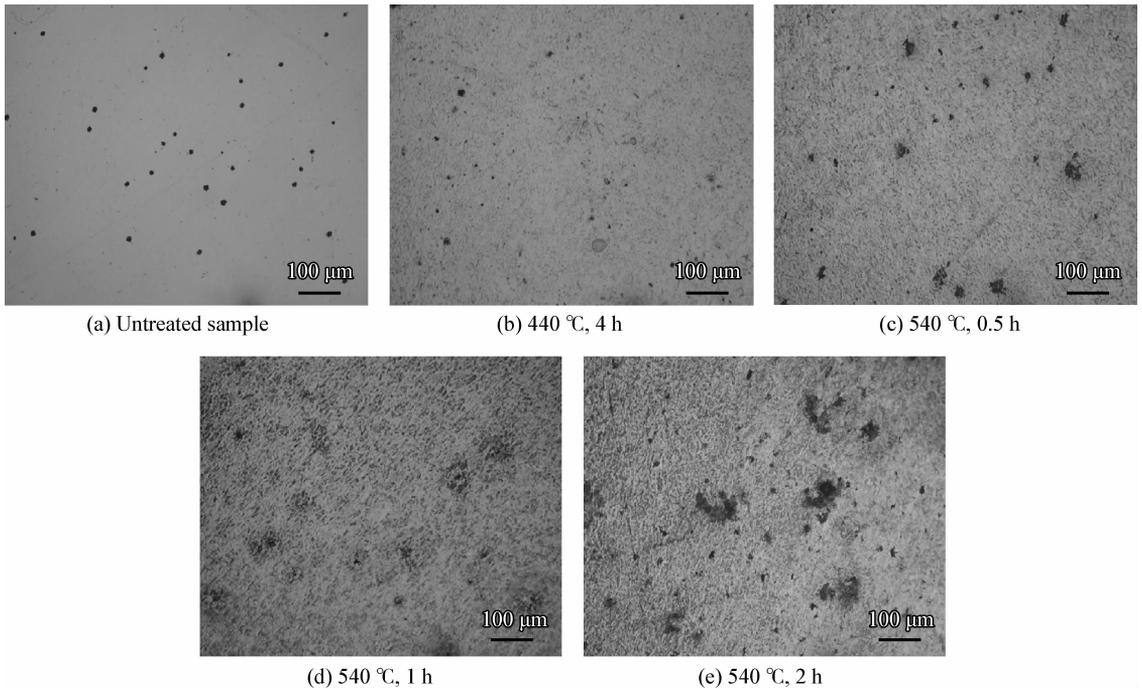


图5 未处理样品和渗氮样品电化学测试后表面腐蚀形貌

Fig. 5 Surface morphologies of the untreated sample and nitrided samples after electrochemical corrosion tests

## 参考文献

- [1] Kliauga A M, Pohl M. Effect of plasma nitriding on wear and pitting corrosion resistance of X2CrNiMoN 22-5-3 duplex stainless steel [J]. *Surface & Coatings Technology*, 1998, 98(1): 1205-10.
- [2] Hussain E A M, Robinson M J. Erosion-corrosion of 2205 duplex stainless steel in flowing seawater containing sand particles [J]. *Corrosion Science*, 2007, 49(4): 1737-54.
- [3] 崔福斋, 郑传林. 等离子体表面工程新进展 [J]. *中国表面工程*, 2003, 16(4): 7-10.  
Cui F Z, Zheng C L. New progress in plasma surface engineering [J]. *China Surface Engineering*, 2003, 16(4): 7-10 (in Chinese).
- [4] 潘邻. 表面改性热处理技术与应用 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2006.  
Pan L. *Surface modification heat treatment technology and application* [M]. Beijing: Machinery Industry Press, 2006 (in Chinese).
- [5] Bell T, Sun Y. Low-temperature plasma nitriding and carburising of austenitic stainless steels [J]. *Heat Treatment of Metals*, 2002, 29(3): 57-64.
- [6] 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): 2036-49.
- [7] Nagatsuka K, Nishimoto A, Akamatsu K. Surface hardening of duplex stainless steel by low temperature active screen plasma nitriding [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2010, 205: S295-S299.
- [8] Munoz A I, Antón J G, Guinón J L, et al. Inhibition effect of chromate on the passivation and pitting corrosion of a duplex stainless steel in LiBr solutions using electrochemical techniques [J]. *Corrosion Science*, 2007, 49(8): 3200-25.
- [9] Larisch B, Brusky U, Spies H J. Plasma nitriding of stainless steels at low temperatures [J]. *Surface & Coatings Technology*, 1999, 116: 205-211.
- [10] Pinedo C E, Varela L B, Tschiptschin A P. Low-temperature plasma nitriding of AISI F51 duplex stainless steel [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2013, 232: 839-843.
- [11] Li Y, Wang L, Xu J, et al. Plasma nitriding of AISI 316L austenitic stainless steels at anodic potential [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2012, 206(8): 2430-7.
- [12] Zhang Z L, Bell T. Structure and corrosion resistance of plasma nitrided stainless steel [J]. *Surface Engineering*, 1985, 1(2): 131-136.
- [13] Ichii K, Fujimura K, Takase T. Structure of the ion-nitrided layer of 18-8 stainless steel [J]. *Technology Reports of the Kansai University*, 1986: 135-144.
- [14] Templier C, Stinville J C, Villechaise P, et al. On lattice plane rotation and crystallographic structure of the expanded austenite in plasma nitrided AISI 316L steel [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2010, 204(16): 2551-8.