

文章编号: 0258-0926(2007)05-0059-04

QPQ 盐浴氮化 17-4PH 不锈钢的显微组织分析

黎桂江¹, 彭 倩², 李 聪², 王 莹²,
陈蜀源³, 王 均¹, 沈保罗¹

(1. 四川大学材料科学与工程学院, 成都, 610064; 2. 中国核动力研究设计院核燃料及材料国家级重点实验室, 成都, 610064; 3. 成都工具研究所, 成都, 610051)

摘要: 采用 X 衍射和带能谱仪的扫描显微镜研究了 17-4PH 不锈钢 QPQ(淬火-抛光-淬火)处理后渗层的显微组织和其中的 C、N、O 元素分布。结果表明: QPQ 盐浴复合处理后可获得厚约 60 μm 的渗层; 表层为 Fe_3O_4 , 亚表层为 $\text{Fe}_2(\text{N}, \text{C})$, 最内层为 $\text{CrN} + \alpha_{\text{N}}$ 扩展马氏体层。QPQ 处理层的 15~25 μm 范围内存在 $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$, 氧化物层和氮化物层的接触界面处会发生 $\xi - \text{Fe}_2\text{N}_{1-x}$ 形核; 氧浓度只在表面约 3 μm 范围内具有最高值; N 和 C 的浓度随深度增加在亚表面处先后出现峰值; 除去表面的疏松氧化物层后, 渗层的显微硬度随深度增加先升高后下降。

关键词: 17-4PH 不锈钢; 淬火-抛光-淬火(QPQ); 显微组织; 逐层 X 衍射; 扫描电镜

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A

1 引 言

盐浴复合处理技术(QPQ)是一种新的金属盐浴表面强化改性技术。该技术将金属在两种不同性质的低温熔融盐浴(氮化盐浴和氧化盐浴)中进行复合处理, 在金属表面以渗入 N 元素为主, 同时渗入少量的 C 元素, 形成由几种化合物组成的复合渗层, 使金属表面得到强化改性, 同时还可以做到全工艺过程无公害。

17-4PH 沉淀硬化不锈钢具有良好的机械特性、强度高, 韧性和抗腐蚀性能好, 广泛用作结构材料, 如油田的阀门组件、化学处理设备、核反应堆部件、齿轮等^[1]。这些应用领域要求 17-4PH 具有更高的抗磨损和抗腐蚀能力, 而 QPQ 盐浴氮化处理技术对环境无害, 能使零件的抗腐蚀能力优于镀硬铬和镀锌层时的表面抗腐蚀能力, 同时获得耐磨性高的化合物层^[2-3]。为了深入研究 QPQ 技术对材料显微组织的影响, 本文采用 QPQ 处理技术对 17-4PH 不锈钢进行表面改性处理, 采用逐层 X 衍射和扫描电镜研究了 17-4PH 不锈钢经过 QPQ 处理后显微组织的变化, 发现经 QPQ 盐浴复合处理的 17-4PH 不锈钢可获得包含

Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_2(\text{N}, \text{C})$ 和 $\text{CrN} + \alpha_{\text{N}}$ 扩展马氏体相^[4]的渗层; 渗层表面具有最高的氧浓度, 而 C 和 N 的浓度随厚度增加升高到峰值后, 缓慢下降到接近基体的浓度。

2 试验方法

采用 10mm×10mm×10mm 的 17-4PH 马氏体沉淀硬化不锈钢(化学成分见表 1)。进行 QPQ 处理前, 试样表面顺次用粗砂纸到细砂纸磨平, 最后用 1200 目的细砂纸磨光, 再用 Cr_2O_3 粉抛光至镜面, 将其用作 QPQ 处理试样。在 580℃ 进行 QPQ 氮化盐浴复合处理 2h, 然后在 380℃ 的氧化盐浴处理 15min。经过 QPQ 处理的试样, 用带能谱的 JSM5910-LV 型扫描电子显微镜观察渗层的截面显微组织, 氮化层厚度和检测氮化层的元素分布; 用 HV-1000 型表面显微硬度计测量渗层截面距表面不同距离处的显微硬度; 用 Dmax-1400 型

表 1 17-4PH 沉淀不锈钢的主要化学成分

Table 1 Main Compositions of 17-4PH Type Stainless Steels

元素/ 质量分数	C	Cr	Ni	Cu	Mn	Fe
	0.04	16.39	4.32	3.4	0.3	其他

收稿日期: 2006-11-29; 修回日期: 2007-06-03

基金项目: 核燃料及材料国家级重点实验室资助项目(W05-09)

X 射线衍射仪检测氮化层的相组成。

3 结果与讨论

3.1 渗层的 SEM 显微组织

图 1 为 17-4PH 不锈钢的 QPQ 处理层的截面扫描电镜图,由图可以看出 QPQ 盐浴复合处理的渗层厚约 $60\mu\text{m}$,表层为很薄的约 $2\mu\text{m}$ 的白亮层,亚表层约厚 $10\mu\text{m}$,最内层约为 $50\mu\text{m}$ 。结合图 2 的渗层元素分布和图 3 的 XRD 相分析,可知表层为 Fe_3O_4 ,亚表层为 $\text{Fe}_2(\text{N},\text{C})$,最内层为 $\text{CrN} + \alpha_{\text{N}}$ 扩展马氏体。

3.2 渗层的主要元素分布

用带能谱仪(EDS)的扫描电镜(SEM)检测 580°C 温度下氮化层中 C、N 和 O 原子的浓度,其浓度分布见图 2。从图中可以看出,距离表面约 $2\mu\text{m}$ 的范围内, N 原子的浓度处于低水平;当距离表面超过 $2\mu\text{m}$ 后, N 原子浓度陡然上升至最高浓度,并在较大范围内保持不变,然后下降到 0;渗氮层厚约为 $60\mu\text{m}$ (图 1)。QPQ 盐浴处理是以渗氮为主的碳氮共渗,渗层除了渗入 N 外,还渗入少量的 C 原子。因此 C 原子也基本同于 N 原子的分布。由图 2 还可见,在渗层的最表面的 O 浓度极高,该渗层约厚 $2\mu\text{m}$,随着渗层厚度增加, O 浓度急剧下降至接近基体 O 原子含量的很低的水平,说明氧化只发生在氮化工件表面厚度很薄的地方,并且在氧化过程中 O 促使 N、C 原子向内扩散,使其在亚表层处具有最高的浓度值。因为 QPQ 氮化后紧接着是氧化工序,随着氧化时间的延长,氧化物层增厚,氧化物/氮化物的界面向内推移,当 N 原子向内的扩散速度比界面扩散慢时,会在界面处堆积, N 的浓度分布出现峰值(图 2)。浓度相对较高的氮原子在氧化物/氮化物的界面堆积阻止氧化的进行,因此,氧浓度只在表层 $3\mu\text{m}$ 处保持较高的水平,并随渗层深度增加急剧下降。这说明氮化后的氧化工序中,氧化作用只是发生在最表层约 $3\mu\text{m}$ 左右深度的范围内,因而最外层为 Fe_3O_4 层。在亚表层 $5\sim 25\mu\text{m}$ 左右深度的范围内,观察到氧的分布随着厚度增加稍有降低(图 2),说明氧化作用随深度增加减弱,氧化物随深度增加略有减少,这与图 3 的 XRD 衍射图中 Fe_3O_4 的衍射峰强度随厚度的增加而减小结果是相一致的。

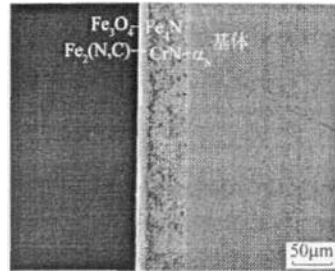


图 1 17-4 不锈钢 QPQ 渗层截面的显微组织形貌

Fig. 1 SEM Micrograph of Cross Section of Nitrided Layer for a 17-4PH SS

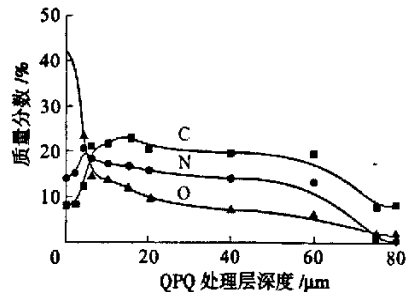


图 2 处理层中的碳、氧、氮面分布变化曲线

Fig. 2 Content Profile of Carbon, Oxygen and Nitrogen at Cross-Section of Treated Layer

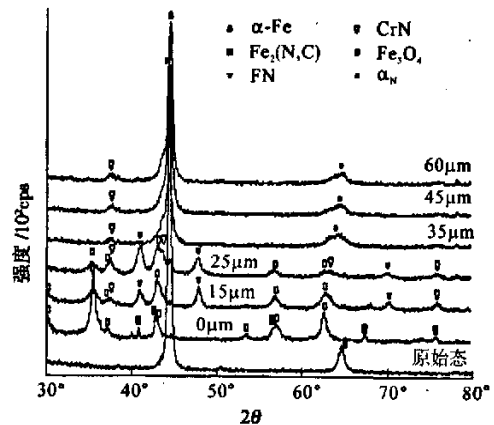


图 3 17-4PH 不锈钢 QPQ 渗层的逐层 X 衍射曲线

Fig. 3 XRD Patterns of QPQ Nitrided Layer for 17-4PH SS at Various Depths

3.3 渗层的相组成分析

QPQ 盐浴复合处理的渗层 X 衍射图见图 3, 由图可知该渗层的各个厚度层的相组成(表 2)。从 QPQ 的检测结果(图 1 和图 3)可知, 由于 QPQ 盐浴复合处理的氮化温度较高, N 原子通过 Fe 氮化物晶格和 $\alpha\text{-Fe}$ 晶格的间隙扩散, 得到约 $60\mu\text{m}$ 厚的渗氮层, 紧挨着亚表层以内生成厚约 $10\mu\text{m}$ 的

表 2 17-4PH SS 不同渗层深度的 XRD 相分析结果¹

Table 1 Phase Composition of Various Depths of Nitrided Layer of 17-4PH SS

距表面/ μm	0	15	25	35	45	60
Fe_3O_4	√	√	√	—	—	—
$\text{Fe}_2(\text{N}, \text{C})$	√	/	/	—	—	—
Fe_4N	—	√	√	—	—	—
CrN	—	√	√	√	√	√
α_{N}	—	—	√	√	√	√

注: √: 表示在 QPQ 处理层中检测到的相; —: 表示未在 QPQ 处理层中检测到的相

Fe_4N 。N 与 Cr 较强的亲和力有利于 N 原子的向内扩散并与 Cr 结合, 在渗层 45~70 μm 厚度范围生成了 CrN。N 原子通过间隙扩散进入铁素体体的晶格后, 在 50~70 μm 的范围出现含 N 马氏体相 α_{N} 。

在 QPQ 盐浴复合处理中的氮化过程中, 氰酸根 CNO^- 分解出活性 N 原子^[5], N 原子在盐浴与试样表面存在的浓度梯度使之渗入试样表面, 形成氮化层。N 原子在渗层中的扩散依赖于渗层的相成分。文献[6]表明 N 原子在 Fe 氮化物晶格中的扩散是间隙扩散机制。因此, 在 580℃ 氮化时, 氮原子通过间隙扩散形成不同成分的渗层。渗层由表面到内部的组织是: $\text{Fe}_{2.3}\text{N}$ 、 $\text{Fe}_{2.3}\text{N}+\text{Fe}_4\text{N}$ 、 Fe_4N 、 $\text{Fe}_4\text{N}+\alpha_{\text{N}}$ 以及 α_{N} 。而从 XRD 衍射图分析可知, 在厚度为 15~25 μm 的渗层中存在 $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ 相; 这有可能是氮化过程中生成而在氧化过程中未被完全氧化的 $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$, 或者是由于在氧化过程中 $\varepsilon\text{-Fe}_{2.3}\text{N}$ 发生分解生成的 $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ 。氮化处理后的试样在 380℃ 的氧化盐浴氧化, Fe 阳离子向表面流动^[7]与渗入的氧结合首先生成表面氧化物, 在氧化物层和氮化物层的接触界面处, 发生 $\varepsilon\text{-Fe}_{2.3}(\text{N}, \text{C})$ 或 $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ 向 Fe 的氧化物转变, 在转变过程中引起局部富氮而发生 $\xi\text{-Fe}_2(\text{N}, \text{C})_{1-x}$ 形核^[8-10], N 原子也因此一定深度溶入到渗层, 当浓度超过 $\xi\text{-Fe}_2(\text{N}, \text{C})_{1-x}$ 的极限溶解度时, 生成 $\xi\text{-Fe}_2(\text{N}, \text{C})$ 化合物。

3.4 渗层的显微硬度分布

除去表面的疏松氧化物层后, QPQ 盐浴复合处理的渗层显微硬度随深度分布见图 4。由图 4 可知, 渗层表面硬度先升高后降低, 因为亚表层为氮化物组成, 所以表面硬度最高, 为 1106HV_{0.1}, 随着渗层深度的增加, 最内层的渗层为 CrN 和 α_{N} 组成, 显微硬度在 50~70 μm 的深度范围内

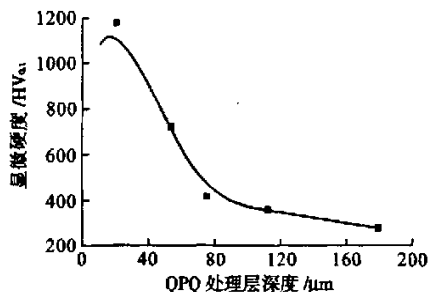


图 4 17-4PH 的氮化层硬度随渗层厚度的分布

Fig.4 Hardness Profile of Various Nitrided Layers of 17-4PH SS

急剧下降, 并随着深度继续增加, 下降到接近基体的硬度。

4 结 论

(1) 17-4PH 马氏体沉淀硬化不锈钢经过 QPQ 盐浴复合处理后, 生成厚度约 60 μm 的渗层, 渗层由 3 层组成, 表层为 Fe_3O_4 , 厚度约为 2 μm ; 亚表层为 $\text{Fe}_2(\text{N}, \text{C})$ 层; 最内层约 50 μm , 主要为 $\text{CrN} + \alpha_{\text{N}}$ 扩展马氏体层。

(2) 氧分布在表面约 3 μm 深度范围内, 且具有很高的浓度, 并基本保持不变, 当超过该深度后急剧下降到接近 0; N 的分布随渗层深度增加升高到峰值, 并在 3~50 μm 深度范围保持不变, 之后继续下降到接近基体的浓度; C 的浓度分布基本与 N 的分布一致。

(3) 除去表面的疏松氧化物层后, 随 QPQ 盐浴复合处理的渗层深度增加, 渗层的显微硬度先升高后下降, 在 60 μm 范围内具有较高的硬度值。

致谢: 感谢中国核动力研究设计院和成都工具研究所 QPQ 热处理车间提供的实验支持。

参考文献:

- [1] Kochmański P, Nowacki J. Activated Gas Nitriding of 17-4 PH Stainless Steel[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200: 6558~6562.
- [2] Kunst H. Improving Corrosion and Wear Resistance by Salt Bath Nitrocarburizing Plus Oxidizing In Automated Facilities[J]. Pergamon Press, 1987, 451~467.
- [3] Degussa Process for Increasing the Corrosion Resistance of Steel and Iron[J]. Anti-Corrosion Methods and Materials, 1984, 31 (4): 13.
- [4] Kim S K. Characteristics of Martensitic Stainless Steel Nitrided in A Low-Pressure RF Plasma[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, (163~164): 380~385.
- [5] Yeung C F, Lau K H, Li H Y et al. Advanced QPQ Complex Salt Heat Treatment[J]. Journal of Materials Proc-

- essing Technology, 1997, 66(1~3): 249~252.
- [6] Somer M A J, Mittermeijer E J. Layer-Growth Kinetics on Gaseous Nitriding of Pure Iron: Evaluation of Diffusion Coefficients for Nitrogen In Iron Nitrides[J]. Metallurgical and Materials Transactions A (Physical Metallurgy and Materials Science), 1995, 26A (1): 57~74.
- [7] Jutte Robin H, Kooi Bart Somers Marcel A J et al. On the oxidation of α -Fe and ϵ -Fe₂N_{1-x}: I. Oxidation Kinetics and Microstructural Evolution of the Oxide and Nitride Layers[J]. Oxidation of Metals, 1997, 48(1-2): 87~109.
- [8] Somers M A J, Mittermeijer E J. Phase Transformations and Stress Relaxation In γ '-Fe₄N_{1-x} Surface Layers during Oxidation[J]. Metallurgical Transactions A, 1990, 21A (4): 901~912.
- [9] Graat P C J, Somers M A J, Mittermeijer. The Initial Oxidation of ϵ -Fe₂N_{1-x}: an XPS Investigation[J]. Applied Surface Science, 1998, 136(3): 238~59.
- [10] Somers M A J, Kooi B J, Sloof W G et al. On the Oxidation of γ '-Fe₄N_{1-x} Layers; Redistribution of Nitrogen[J]. Surface and Interface Analysis, 1992, 19(11~12): 633~637.

Study on Micro-Structure of a QPQ Complex Salt Bath Heat-Treated 17-4 PH Stainless Steel

LI Gui-jiang¹, PENG Qian², LI Cong², WANG Ying²,
CHEN Shu-yuan³, WANG Jun¹, SHEN Bao-luo¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu, 610065, China;
2. National Key Laboratory for Nuclear Fuel and Materials, Nuclear Power Institute of
China, Chengdu, 610041, China; 3. Chengdu Tool Institute, Sichuan, 610051 China)

Abstract: The micro-structure of the treated layer of 17-4PH stainless steel (SS) by the QPQ (Quench-Polish-Quench) complex salt bath heat-treatment was investigated, using X-ray diffractometer(XRD) for microstructure analysis and the scanning electronic microscopy (SEM) with EDS(energy dispersive spectrum) for the profile of carbon, nitrogen and oxygen of the treated layer. The results show that the QPQ heat-treated layer is approximately 60 μ m, of which the surface zone was the oxide Fe₃O₄; the subsurface zone is the compound ξ -Fe₂(N,C) and the inner zone is the mixture of CrN and α_N . The compound nitride γ '-Fe₄N exists between 15 μ m and 25 μ m. The interface between the oxide (magnetite) and the compound γ '-Fe₄N was supposed to be the place of the ξ -Fe₂N(N,C)_{1-x} nuclei. The oxygen concentration reveals the highest value at approximately 3 μ m from the surface, while the nitrogen and carbon concentration orderly reaches the high peak value at subsurface. After the oxidation layer was removed, the micro-hardness of the treated layer is observed to be first increasing and then declining with the depth increasing.

Key words: 17-4PH stainless steel, QPQ (Quench-Polish-Quench), Microstructure, X-ray diffractometer, Scanning electronic microscopy

作者简介:

黎桂江(1982—), 男, 现在读四川大学材料学硕士研究生, 主要从事金属材料表面改性研究。

彭倩(1969—), 女, 副研究员。2003年毕业于四川大学金属材料专业, 获硕士学位。现在中国核动力研究设计院核燃料和核材料重点实验室从事核材料研究工作。

李聪(1968—), 男, 副研究员。2003年四川大学材料学专业毕业, 获博士学位。现从事材料的结构和性能研究。

(责任编辑: 张明军)

QPQ盐浴氮化17-4PH不锈钢的显微组织分析

作者：黎桂江, 彭倩, 李聪, 王莹, 陈蜀源, 王均, 沈保罗, LI Gui-jiang, PENG Qian, LI Cong, WANG Ying, CHEN Shu-yuan, WANG Jun, SHEN Bao-luo

作者单位：黎桂江,王均,沈保罗,LI Gui-jiang,WANG Jun,SHEN Bao-luo(四川大学材料科学与工程学院,成都,610064), 彭倩,李聪,王莹,PENG Qian,LI Cong,WANG Ying(中国核动力研究设计院核燃料及材料国家级重点实验室,成都,610064), 陈蜀源,CHEN Shu-yuan(成都工具研究所,成都,610051)

刊名：核动力工程 ISTIC EI PKU

英文刊名：NUCLEAR POWER ENGINEERING

年, 卷(期): 2007, 28 (5)

被引用次数: 1次

参考文献(10条)

- 1.Somers M A J;Kooi B J;Sloof W G On the Oxidation of γ' -Fe₄N_{1-x} Layers;Redistribution of Nitrogen 1992(11-12)
- 2.Graat P C J;Somers M A J;Mittemeijer The Initial Oxidation of ϵ -Fe₂N_{1-x};an XPS Investigation [外文期刊] 1998(03)
- 3.Somers M A J;Mittemeijer E J Phase Transformations and Stress Relaxation In γ' -Fe₄N_{1-x} Surface Layers during Oxidation 1990(04)
- 4.Jutte Robin H;Kooi BartSomers;Marcel A J On the oxidation of α -Fe and ϵ -Fe₂N_{1-z};I.Oxidation Kinetics and Microstructural Evolution of the Oxide and Nitride Layers[外文期刊] 1997(1-2)
- 5.Somer M A J;Mittemeijer E J Layer-Growth Kinetics on Gaseous Nitriding of Pure Iron;Evaluation of Diffusion Coefficients for Nitrogen In Iron Nitrides 1995(01)
- 6.Yeung C F;Lau K H;Li H Y Advanced QPQ Complex Salt Heat Treatment[外文期刊] 1997(1-3)
- 7.Kim S K Characteristics of Martensitic Stainless Steel Nitrided in A Low-Pressure RF Plasma[外文期刊] 2003(163-164)
- 8.Degussa Process for Increasing the Corrosion Resistance of Steel and Iron 1984(04)
- 9.Kunst H Improving Corrosion and Wear Resistance by Salt Bath Nitrocarburizing Plus Oxidizing In Automated Facilities 1987
- 10.Kochmański P;Nowacki J Activated Gas Nitriding of 17-4 PH Stainless Steel[外文期刊] 2006(22/23)

引证文献(1条)

- 1.尹业平, 雷旻 GDL-1钢渗碳后液体软氮化工艺的初步探索[期刊论文]-湖南科技大学学报（自然科学版） 2010(2)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_hdlgc200705014.aspx