

316L 钢的表面渗铬氮化处理及耐磨性能研究

陈胜¹, 刘洁², 刘静³, 彭小明⁴, 赵宇¹

(1.驻重庆地区第五军代室, 重庆 400060; 2.国营第二九六厂, 重庆 400000;
3.西南技术工程研究所, 重庆 400039; 4.驻重庆地区第三军代室, 重庆 400060)

摘要: **目的** 通过优化 316L 钢表面渗铬氮化层的物理性质, 找到解决深孔零件内壁镀膜问题的方案。**方法** 采用真空化学热处理和辉光离子氮化技术, 在基材 316L 钢上制备渗铬氮化 (CrN) 层, 研究 CrN 层厚度、金相组织、微观形貌、硬度、耐磨性等物理性能。采用渗铬氮化工艺对深孔零件 (孔径比为 1:10) 的内壁镀膜, 检测零件内孔的微观及宏观特征。**结果** 通过探究不同的反应温度、时间、氨气流量等条件, 确定 CrN 层制备的最佳工艺。在最优反应条件下, 316L 钢表面形成厚度 93.28 μm 的 CrN 层, 该涂层在 620 $^{\circ}\text{C}$ 的高温下仍然晶界明显, 并未出现“晶间腐蚀”现象。涂层硬度可达 1 306HV0.1, 摩擦因数为 0.15。深孔零件渗铬氮化处理内孔有较均匀的渗层, 厚度为 1.47 μm 。**结论** 利用真空化学热处理和辉光离子氮化技术在 316L 钢表面形成 CrN 层, 有效提高了 316L 钢的表面硬度和抗磨损性。该渗铬氮化工艺可为轻武器领域, 尤其是深孔零件的渗镀工艺提供技术支持。

关键词: 渗铬; 316L 钢; 真空化学热处理; 辉光离子氮化; CrN 层; 深孔镀膜

中图分类号: TG174 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-9242(2025)04-0148-06

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2025.04.019

Surface Chromizing and Nitriding Treatment of 316L Stainless Steel and Its Wear Resistance

CHEN Sheng¹, LIU Jie², LIU Jing³, PENG Xiaoming⁴, ZHAO Yu¹

(1. The Fifth Military Representative Office in Chongqing, Chongqing 400060, China; 2. State-run No.296 Factory, Chongqing 400000, China; 3. Southwest Institute of Technology and Engineering, Chongqing 400039, China;
4. The Third Military Representative Office in Chongqing, Chongqing 400060, China)

ABSTRACT: The work aims to optimize physical properties of the chromium nitride film on the 316L steel surface to find a solution to the problem of inner wall coating of deep hole workpieces. Vacuum chemical thermal treatment technology and glow ion nitriding technology were used to prepare a chromium nitride (CrN) film on the substrate 316L steel to explore the physical properties such as thickness, metallographic organization, microcosmic morphology, hardness, and wear resistance of the chromium nitride film. The chromizing and nitriding technology was used to coat the inner wall of the deep hole workpieces (pore ratio of 1:10), and detect the micro and macro characteristics of the inner holes of the workpieces. This article determined the best conditions for chromium nitride layer preparation by exploring different reaction conditions, such as temperature, time and ammonia flow. Under the best reaction conditions, a CrN film with a thickness of 93.28 μm was formed on the surface of 316L

收稿日期: 2024-11-12; 修订日期: 2025-02-27

Received: 2024-11-12; Revised: 2025-02-27

引文格式: 陈胜, 刘洁, 刘静, 等. 316L 钢的表面渗铬氮化处理及耐磨性能研究[J]. 装备环境工程, 2025, 22(4): 148-153.

CHEN Sheng, LIU Jie, LIU Jing, et al. Surface Chromizing and Nitriding Treatment of 316L Stainless Steel and Its Wear Resistance[J]. Equipment Environmental Engineering, 2025, 22(4): 148-153.

steel. The grain boundary was still obvious at 620 °C, and there was no “intergranular corrosion” phenomenon. The hardness of film could reach 1 306HV0.1, and the coefficient of friction was 0.15. After chromizing and nitriding treatment, the inner hole of the deep hole workpieces had a relatively uniform infiltration layer with a thickness of 1.47 μm. The use of vacuum chemical head treatment and glow ion nitriding technology to form a CrN layer on the surface of 316L steel effectively improves the surface hardness and wear resistance of 316L steel. The chromizing and nitriding technology can provide technical support for the coating of small arms, especially for deep hole workpieces.

KEY WORDS: chromizing; 316L steel; vacuum chemical heat treatment; glow ion nitriding; CrN film; deep hole coating

在轻武器装备制造中,一些深孔零件要具备耐高温高压、耐火药烧蚀等性能,现常用的 PVD(Physical Vapor Deposition)表处理方式只能解决孔径比小于 1:5 的深孔件,且膜层耐温性差。渗铬氮化工艺能有效解决孔径比在 1:10 左右的工件内孔镀膜问题,且耐温性明显优于 PVD 涂层^[1-3]。渗铬工艺^[4]根据过程中物理化学特性可分为固相法^[5]、气体法^[6]和液体法^[7]。渗铬层能提高膜层硬度、耐磨性、抗蚀性^[8]、热硬性及抗高温氧化性能^[9],但传统渗铬技术^[10-11]存在氧化、温度均匀性差等问题,因此如何获得均质的渗层是本技术的核心问题。实践表明,渗铬过程中密封问题是保证渗层成分稳定的关键,采用真空热处理炉进行渗铬处理可避免氧气^[12]对渗铬质量的影响。同时,渗镀技术还可与辉光离子氮化技术相结合,以此来提高膜层的物理性能。辉光离子渗氮^[13]具有渗透快、工件变形小、易于控制、热效率高、节能、无烟尘和废气污染等优点^[14-17]。国内科学家对国产核级含 Ti(15-15Ti)奥氏体不锈钢材料进行了表面渗铬氮化研究,初步确定了可用于快堆组件结构材料表面强化的工艺。法国的 Phenix 反应堆和俄罗斯的 BN-600 反应堆均使用各自研发的 15-15Ti 不锈钢对其进行渗铬氮化处理,以满足快堆堆芯结构件在高温、高辐照等环境下的使用要求。因此,渗铬氮化处理能提高材料的耐磨性能,满足工件苛刻的服役环境。

本文以 316 L 钢为基材,采用真空热化学处理技术进行固相法渗铬处理,后用辉光离子氮化技术生成 CrN 层。试验期间,反复调试温度、时间、氨气流量 3 种要素,确定了渗铬氮化的最优条件,利用一系列表征探讨了渗层的高硬度、低摩擦因数的物理性能。该工艺可延长在耐冲击、耐磨损等苛刻工况下的零件使用寿命,为轻武器深孔零件表处理提供了新的优质方案。

1 试验

基体材料为 316 L 钢,标准牌号为 022Cr17Ni12Mo2,试样尺寸为 20 mm×10 mm×3 mm。真空渗铬技术以 Cr、Al₂O₃、NH₄X(X=F、Cl、Br、I)为渗铬剂,渗铬配方中铬粉(渗剂)的质量分数为 50%~70%,粒度为 200~220 目;氧化铝(填充剂)

质量分数为 29%~49%,粒度为 200~220 目;卤化铵(催化剂)的质量分数为 1%~2%。用混粉机搅拌至均匀得到渗铬剂,将经过除锈、除油的样品用渗铬剂埋入特制的坩埚中,盖子四周用硅酸钠填充,置于用氩气保护的真空管式炉中,随炉升温至 300~380 °C。利用 NH₄X 加热分解产生的气体排出坩埚内的空气,然后升温至 1 000~1 100 °C 后保温 10~16 h。保温结束后,降温至 380~300 °C,随炉空冷。

将渗铬后的样品表面经 2 000 目砂纸打磨后,用丙酮、酒精将试样表面清洗干净,放置在阴极盘上(双阴极电压 700、600 V)。当炉内真空下降至 50~10 Pa 时,接通电源进行辉光放电^[18]。炉内温度升至 420~470 °C 时,通入高纯 NH₃,流量控制在 0.5~1.5 L/min,辉光电压保持在 600~690 V,保温处理 20~25 h 后,关闭直流高压电源。继续通入 NH₃,使试样在 NH₃ 氛围下随炉冷却后得到渗铬氮化样品。

2 结果及分析

2.1 离子渗氮条件选择试验

本试验中探讨了不同反应温度、反应时间以及氨气流量对渗铬氮化过程的影响,通过对渗层化合物成分、显微硬度、渗层厚度进行检测,得到不同的检测结果,见表 1。

从表 1 中试样 1~3 可以看出,在反应时间及氨气流量相同时,随着温度的升高,渗层的主要成分由 Fe₂N 向 CrN 转变,Fe 主要来源于基体材料,Cr 主要来源于渗铬剂。这说明温度的升高能加速分子平均自由能,促使渗氮反应加快,在表面主要形成 CrN 层。随后在试样 3 的基础上,探讨了在 470 °C、氨气流量 0.5 L/min 下,不同反应时长的影响。数据表明,反应时长与渗层厚度成正比,但硬度在反应时长为 25 h 时最佳。后又探讨了不同氨气流量对反应过程的影响,由表 1 中试样 4~7 这 3 组数据对比可知,涂层厚度及硬度随氨气流量的增大而增加,但氨气流量过大导致的涂层主要成分除 CrN 层外还有 Fe₂N,后者会降低涂层的耐蚀性能。

综合考虑,渗铬氮化过程中的最佳反应条件为:在 470 °C 下通入 0.9 L/min 的氨气,反应时间为 25 h。

表 1 CrN 层反应条件
Tab.1 Reaction condition of CrN film

Sample	Temperature/°C	Time/h	Flow of NH ₃ /(L·min ⁻¹)	Hardness (HV0.1)	Thickness/μm	Constituent
1	420	20	0.5	1 037	31	Fe ₂ N
2	450	20	0.5	1 054	38	Fe ₂ N, CrN
3	470	20	0.5	1 108	47	CrN
4	470	25	0.5	1 204	42	Fe ₂ N, CrN
5	470	30	0.5	1 178	53	Fe ₂ N, CrN
6	470	25	0.9	1 306	93	CrN
7	470	25	1.5	1 358	101	Fe ₂ N, CrN

此条件能满足 CrN 层高硬度的需求,同时也使得涂层表面 CrN 成分最高,增加其抗腐蚀能力。

2.2 组织结构及性能测试

为准确清晰地观察渗铬层厚度及截面形貌,对渗层截面进行磨抛。研磨过程包括粗磨、精磨、抛光 3 个步骤,具体过程如下:1)粗磨,将截面在水磨砂纸上进行粗磨,选用 240#的金刚砂,粗磨时注意加水冷却,防止温度过高引起的组织变化;2)精磨,依次用 500#~1200#金相砂纸精磨,每更换一次砂纸试样应转动 90°,并使前一道磨痕彻底去除;3)抛光,将样品置于自动抛光机上,将金刚石抛光剂喷洒至绒布上,抛光机转速为 500 r/min,进行磨光时需注

意加水冷却,手动抛光 10 min,直至使磨面成为没有划痕的光滑镜面。将磨抛至镜面后的样品用王水 (HNO₃·3HCl) 腐蚀 10 s 后,用光学显微镜观察其组织和形貌,渗铬氮化的截面形貌如图 1 所示。由图 1a 可知,CrN 厚度为 93.28 μm,主要以渗层和扩散层组成。图 1b 中晶界清晰,没有出现“晶间腐蚀”^[19-20]现象。

为了探讨渗铬氮化后基体材料出现晶间腐蚀的最高温度,本文分别对渗铬氮化样品、316L 钢在 620 °C 下保温 25 h 后进行金相分析。由图 2 可见,渗铬氮化样品和 316L 钢经过 620 °C 的处理后,从金相组织形貌可以判断,渗铬氮化样品没有晶间腐蚀痕迹,而 316L 钢晶界处出现了晶间腐蚀。这可能是由

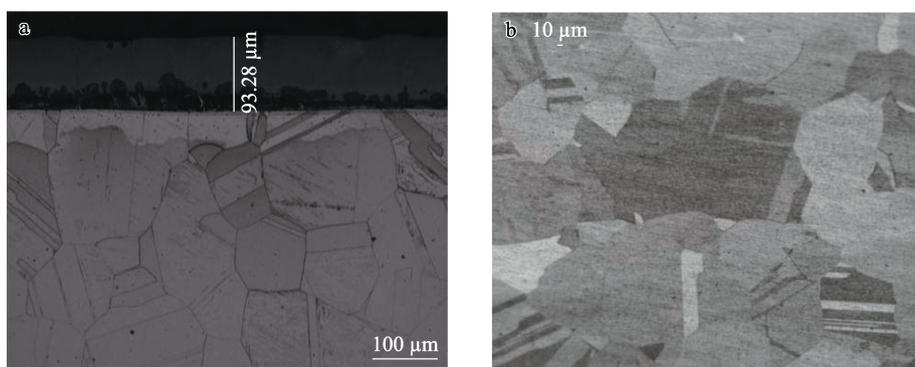
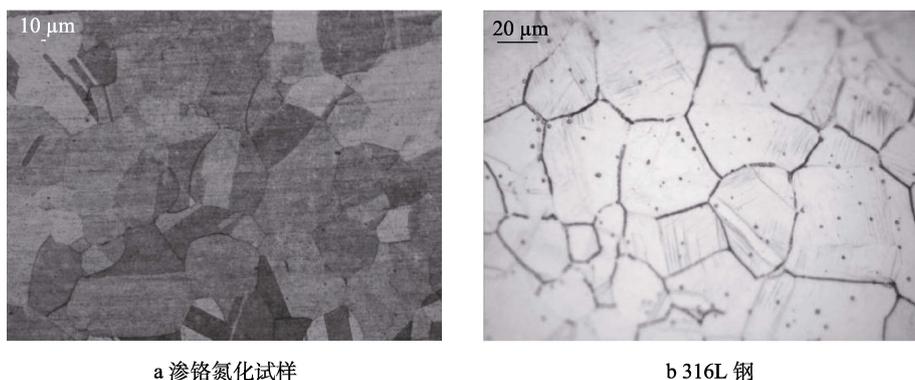


图 1 CrN 层厚度 (a) 及截面晶相 (b)

Fig.1 Thickness (a) and cross-sectional crystalline phase (b) of CrN film



a 渗铬氮化试样

b 316L 钢

图 2 渗铬氮化、316L 钢试样在 620 °C 下的金相组织

Fig.2 Metallographic organization of CrN and 316L at 620 °C: a) CrN sample; b) 316L steel

于在高温下, 316L 钢中的 Cr 与碳化物析出, 形成明显晶界; 而渗铬氮化样品由于渗层有足够的 Cr, 即使母材的 Cr 析出, 镀层仍然有足够的 Cr 原子维持膜层完整, 降低晶间腐蚀的可能性。

渗铬氮化层的 XRD 分析结果如图 3 所示。可以看出, 在最优反应条件下, 渗铬氮化层呈现出 4 个衍射峰, 对应的 2θ 值分别为: 37.5° 、 43.5° 、 62.8° 、 76.05° , 通过与标准 PDF 卡片 (JCPDF No: 00-011-0065) 比对可以发现, 这 4 个衍射峰均为面心立方结构 CrN 的衍射峰, 分别对应 CrN 的 (111)、(200)、(220)、(311) 晶面, 这表明渗铬氮化后主要生成 CrN。

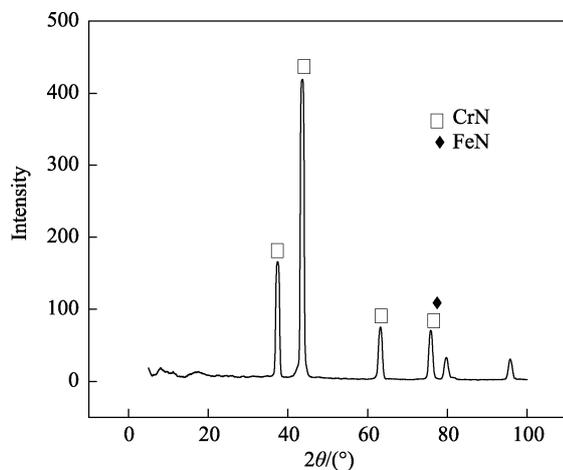


图 3 渗铬氮化层 XRD 分析
Fig.3 XRD analysis of chromium-nitriding layer

2.3 渗铬氮化层元素成分分析

渗层深度与主要元素含量的关系如图 4 所示。渗层中含量较多的 3 种元素依次为 Fe、Cr、N, 其中 Cr 的质量分数为 38%, N 的质量分数为 29%。当渗层深度大于 $90\ \mu\text{m}$ 时, Cr 的质量分数降至 20%, 为

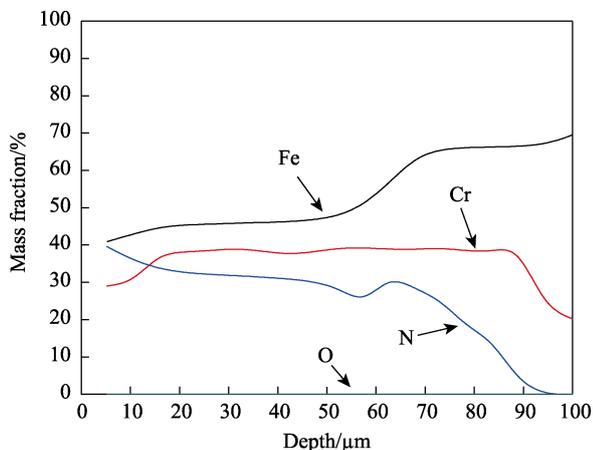


图 4 元素分布与渗层深度的变化
Fig.4 Changes of element distribution and penetration depth

基体 Cr 含量, N 元素急剧下降接近 0, O 的质量分数 $\leq 0.1\%$ 。因此, 在渗铬氮化试验过程中, 避免了传统技术中存在氧化的问题。

2.4 维氏硬度

选用 Vickers 压头测试试样表面以及截面渗层硬度, 测试的压力为 100 g, 保压时间为 15 s, 截面硬度每组试样测试 12 个点, 由涂层表面至基底, 每 $10\ \mu\text{m}$ 取一个点测量硬度, 去掉最大值和最小值后求出平均值。涂层的硬度随深度变化如图 5 所示。起始硬度 1000HV, 去掉最大值 1590HV 和最小值 230HV, 得到平均硬度为 1306HV0.1, 此硬度能满足大部分零件在苛刻工况下的性能要求。

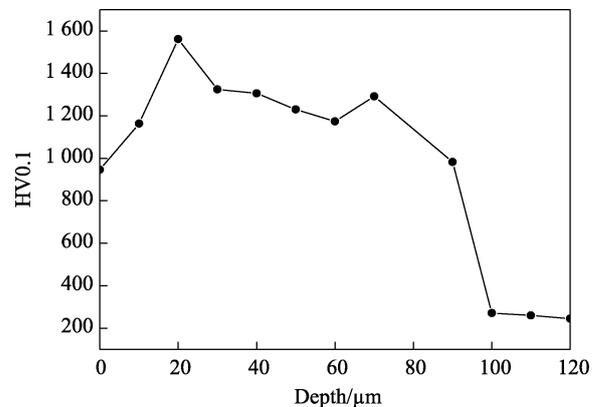


图 5 渗层硬度随深度变化
Fig.5 Hardness of infiltration layer varying with depth

2.5 摩擦性能表征

常温干摩擦条件下, 载荷为 5 N, 频率为 5 Hz 时, 摩擦因数随摩擦时间的变化情况和横截面轮廓曲线如图 6 所示。在摩擦初期阶段, 由于表面吸附杂质等因素影响, 渗层与对磨副之间存在一个磨合期, 摩擦因数较高。随着摩擦的进行, 摩擦因数逐渐稳定, 渗铬氮化后摩擦因数为 0.15。由表面轮廓仪测绘磨痕轮廓, 得到渗层在干摩擦环境下的磨痕横截面轮廓曲线, 如图 6b 所示。数据表明, CrN 涂层摩擦因数在整个磨合过程中较低。

2.6 深孔膜层对比分析

选用孔径比为 1:10 的深孔件, 渗铬氮化后选择切割最小孔径处 (孔径比 1:9) 观察其渗层厚度及形貌。采用赛默飞双束扫描电镜, 通过 Pt 沉积后, 用镓离子对渗层表面做微观切割。图 7a、b 为渗铬氮化后工件内孔的涂层颜色, 为均匀一致的灰黑色 (渗完后做过淬火处理), 渗层厚度为 $1.47\ \mu\text{m}$, 表明内孔成功涂覆 CrN 层。利用 PVD 工艺进行涂覆后, 内壁膜层不完整 (见图 7c、d)。因此, 渗铬氮化工艺为深孔镀膜提供了更优选择。

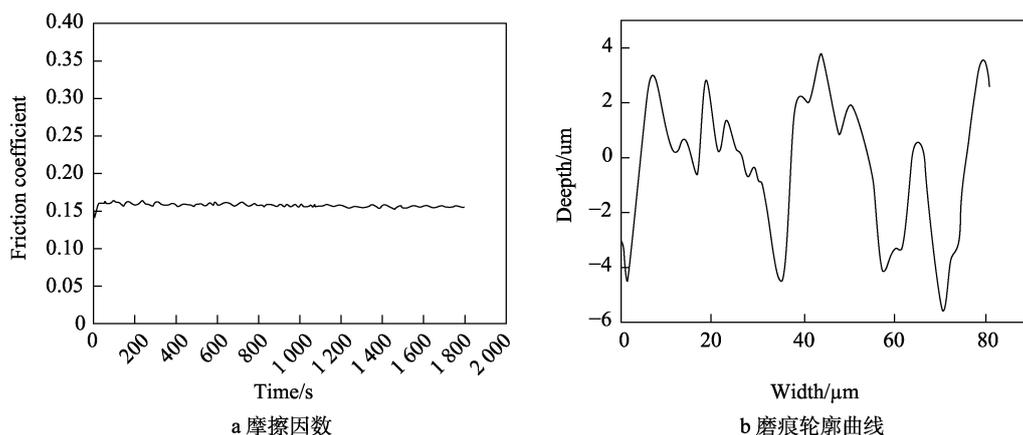


图6 渗层的摩擦因数和磨痕轮廓曲线

Fig.6 Infiltration layer friction factor and abrasion contour curve: a) friction factor; b) abrasion contour curve

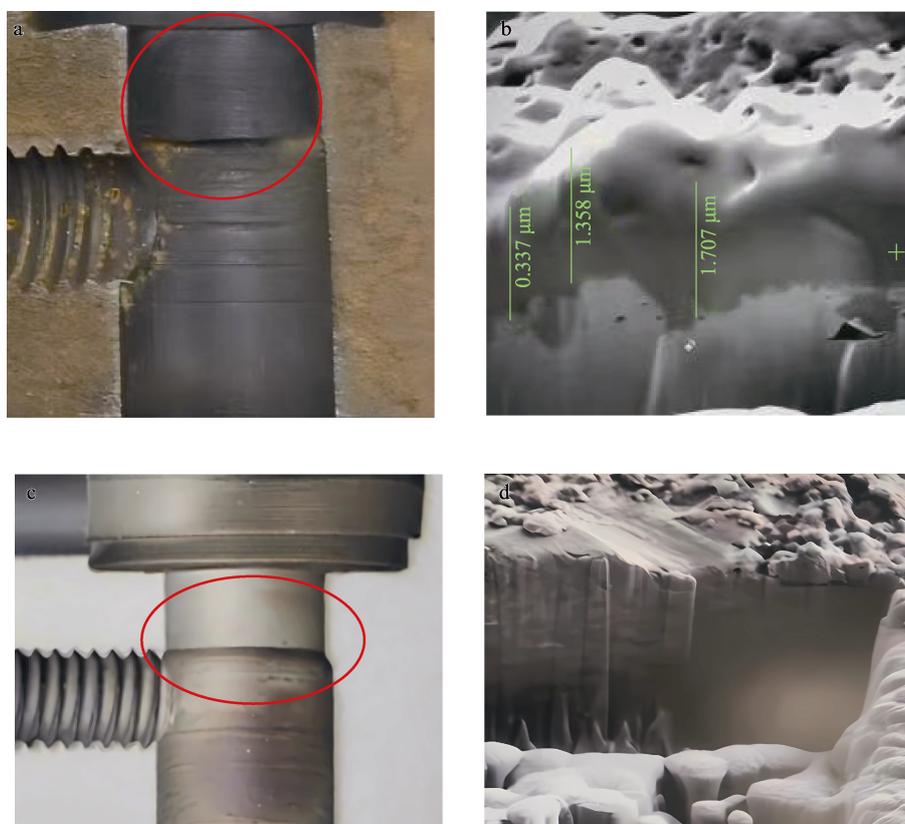


图7 深孔工件采用渗铬氮化(a、b)及PVD(c、d)工艺的内孔形貌

Fig.7 Inner pore morphology of deep hole workpiece using chromizing and nitriding (a, b) and PVD (c, d) processes

3 结语

本文以 316 L 钢为基材, 探讨了不同反应条件下的渗铬氮化工艺。通过一系列检测手段测试了渗层的硬度、厚度、成分及摩擦因数。结果表明, 在反应条件为 25 h、470 °C、氨气流量为 0.9 L/min 时, 渗层的各方面物理性能最优。该化合物硬度可达 1 306 HV0.1, 渗层厚度为 93.28 μm, 摩擦因数低至 0.15。同时极好地规避了 316L 钢在长期高温工作条件下出现的敏化现象, 有良好的耐高温性能。

本研究为轻武器中高性能要求的深孔零件内壁涂镀难题打开了一条解决思路, 也为 316L 钢同类型材料的零件镀膜提供了新的优质方案。未来将尝试采用如 40Cr、50 铸钢、钛合金等基材进行渗铬氮化试验分析, 研究其性能差异, 指导生产, 提高膜层表面处理质量。

参考文献:

[1] EDER A, SCHMID G H S, MAHR H, et al. Aspects of

- Thin Film Deposition on Granulates by Physical Vapor-deposition[J]. The European Physical Journal D, 2016, 70(11): 247.
- [2] GARCÉS G, CRISTINA M C, TORRALBA M, et al. Texture of Magnesium Alloy Films Growth by Physical Vapour Deposition (PVD)[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 309(1/2): 229-238.
- [3] PUCHI-CABRERA E S, STAIA M H, OCHOA-PÉREZ E A, et al. Fatigue Behavior of a 316L Stainless Steel Coated with a DLC Film Deposited by PVD Magnetron Sputter Ion Plating[J]. Materials Science and Engineering: A, 2010, 527(3): 498-508.
- [4] RALSTON K D, FABIJANIC D, JONES R T, et al. Achieving a Chromium Rich Surface Upon Steels via FBR-CVD Chromising Treatments[J]. Corrosion Science, 2011, 53(9): 2835-2842.
- [5] 蒙继龙, 吴护林, 邹敢锋, 等. 钢的离子渗铬单相碳化物层生长动力学研究[J]. 机械工程学报, 1995, 31(4): 79-85.
- MENG J L, WU H L, ZOU G F, et al. Research on the Growing Kinetics of Single Phase Carbide Coating during the Ionic Chromizing of Steel[J]. Journal of Mechanical Engineering, 1995, 31(4): 79-85.
- [6] E. Golowacki, 徐安达. 铬碳化物扩散层形成的某些特征[J]. 国外金属热处理, 1986, 7(2): 33-37.
- GOLOWACKI E, XU A D. Some Characteristics of Chromium Carbide Diffusion Layer Formation[J]. Heat Treatment Technology and Equipment, 1986, 7(2): 33-37.
- [7] (苏)利亚霍维奇. 金属和合金的化学热处理手册[M]. 孙一唐译. 上海: 上海科学技术出版社, 1986.
- ЛЯХОВИЧ Л С. Manual for Chemical Heat Treatment of Metals and Alloys[M]. SUN Y T Translate. Shanghai: Shanghai Scientific & Technical Publishers, 1986.
- [8] LV J L, ZHOU Z P, WANG Z Q. Comparing the Sensitization Behavior and the Corrosion Resistance of the Wrought and Selective Laser Melted 316L Stainless Steels[J]. Materials Letters, 2022, 328: 133143.
- [9] CASTLE A R, GABE D R. Chromium Diffusion Coatings[J]. International Materials Reviews, 1999, 44(2): 37-58.
- [10] GEMMA K, SATOH Y, USHIOKU I, et al. Abnormal Nitriding Behaviour of a High Chromium, High Manganese Austenitic Steel[J]. Surface Engineering, 1995, 11(3): 240-245.
- [11] JAHNS K, KRUPP U, SUNDELL G, et al. Formation of Corrosion Pockets in FeNiCrAl at High Temperatures Investigated by 3D FIB-SEM Tomography[J]. Materials and Corrosion, 2020, 71(11): 1774-1782.
- [12] BHAVSAR V, SUTHAR S, BALI S C. Study of Isothermal Oxidation of Aluminizing and Chromizing Coating on Tungsten Electrical Contacts Used in Automotive Disk Type Electromechanical Horns[J]. High Temperature Corrosion of Materials, 2023, 100(3): 287-303.
- [13] SARRAF S H, SOLTANIEH M, AGHAJANI H. Repairing the Cracks Network of Hard Chromium Electroplated Layers Using Plasma Nitriding Technique[J]. Vacuum, 2016, 127: 1-9.
- [14] 廖波, 肖福仁. 热处理节能与环保技术进展[J]. 金属热处理, 2009, 34(1): 1-6.
- LIAO B, XIAO F R. Progress of Energy Conservation and Environment Protection Technologies in Heat Treatment[J]. Heat Treatment of Metals, 2009, 34(1): 1-6.
- [15] TRABZON L, M C İ. On the Materials Properties of Thin Film Plasma-Nitrided Austenitic Stainless Steel[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(14/15): 4195-4200.
- [16] AMIRI S, MORADSHAHI M. Influence of Different Layer Microstructures Induced by Different Gas Compositions on Corrosion Behavior of Plasma Nitrided Stainless Steel[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(16/17): 7375-7381.
- [17] GONTIJO L C, MACHADO R, MIOLA E J, et al. Characterization of Plasma-Nitrided Iron by XRD, SEM and XPS[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 183(1): 10-17.
- [18] ZHONG X, YUAN G, SU Y A, et al. Double Glow Surface Alloying Process[J]. Third Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, Hawaii. 1998(6): 1969-1978.
- [19] SAXENA P, GAJERA H, SHAH D, et al. Effect of SLM Process Parameters on Hardness and Microstructure of Stainless Steel 316 Material[J]. Materials Today: Proceedings, 2022, 50: 1653-1659.
- [20] WANG X B, YU J Y, LIU J W, et al. Effect of Process Parameters on the Phase Transformation Behavior and Tensile Properties of NiTi Shape Memory Alloys Fabricated by Selective Laser Melting[J]. Additive Manufacturing, 2020, 36: 101545.