1Cr11Ni2W2MoV不锈钢气体渗氮工艺研究

王铮，王大宏，张金卓，孙小琪，王占鸿，晁耀杰，费岩晗
大连长丰实业总公司　辽宁大连　116038

摘要：研究了1Cr11Ni2W2MoV马氏体不锈钢气体渗氮工艺参数对试样尺寸变化的影响，讨论了固溶冷却介质对其钝化膜形成与气体渗氮的影响。通过光学显微镜、扫描电镜和X-ray衍射仪分析了渗氮层组织和物相，利用显微硬度计检测了其硬度，采用中性盐雾试验评价了钝化膜形成能力。结果表明：1Cr11Ni2W2MoV不锈钢固溶油淬时，其中性盐雾试验24h时发生表面锈蚀现象。在600℃×12h气体渗氮时，渗氮层由$Fe_{2-3}N$与Fe_4N相为主和少量CrN相组成，渗层硬度950HV0.1以上，渗层厚度≥260μm。采用固溶水淬时，中性盐雾试验72h未发现表面锈蚀现象，其渗层深≤10μm，表明固溶快速冷却有利于提升马氏体不锈钢表面钝化膜形成能力。

关键词：1Cr11Ni2W2MoV钢；马氏体不锈钢；渗氮；钝化膜；变形量

Study on gas nitriding process of 1Cr11Ni2W2MoV stainless steel

WANG Zheng, WANG Dahong, ZHANG Jinzhuo, SUN Xiaoqi, WANG Zhanhong, CHAO Yaojie, Fei Yanhan
Dalian Changfeng Industrial Corporation, Dalian 116038, Liaoning, China

Abstract: The influence of gas nitriding process parameters on the size change of 1Cr11Ni2W2MoV martensitic stainless steel was studied, and the influence of solid solution cooling medium on the formation of passivation film and gas nitriding was discussed. The microstructure and phase of the nitrided layer were analyzed using optical microscopy, scanning electron microscopy, and X-ray diffraction. Its hardness was measured using microhardness, and the ability to form a passive film was evaluated using neutral salt spray experiments. The results showed that surface corrosion occurred during the 24 hour salt spray test of 1Cr11Ni2W2MoV stainless steel during solid solution oil quenching. When gas nitriding is carried out at 600℃ for 12 hours, the nitriding layer is mainly composed of $Fe_{2-3}N$ and Fe_4N phases, as well as a small amount of CrN phase. The hardness of the nitriding layer is above 950HV0.1, and the thickness of the nitriding layer is ⩾260μm. When using solid solution water quenching, no surface rust phenomenon was found in the neutral salt spray test for 72 hours, and the depth of the infiltration layer was ⩽10μm, indicating that rapid solid solution cooling is beneficial for improving the ability of passive film formation on the surface of martensitic stainless steel.

Keywords: 1Cr11Ni2W2MoV steel; martensitic stainless steel; nitridation; passivation film; deformation amount

---

基金项目：辽宁省应用基础研究项目（2023JH2/101300211）；大连市优秀青年科技人才项目（2023RY014）。

第一作者：王铮，热处理工程师、高级技师，硕士研究生，主要研究方向为航空金属材料热处理，E-mail：282211271@qq.com。
通信作者：王大宏，高级工程师，硕士研究生，主要研究方向为航空材料热处理工艺、工艺过程质量控制及零件失效分析，E-mail：wangyuqi427@163.com。

1 序言

1Cr11Ni2W2MoV是马氏体型热强不锈钢，其抗拉强度与耐蠕变性能优异，并有良好的塑韧性、抗氧化性和耐蚀性，使其在发动机以及航空飞机设备上具有大量应用，但其耐磨性较差，因此会影响零件的服役寿命[1, 2]。渗氮是提高不锈钢材料表面硬度的热处理技术之一，可显著提高零件表面的耐磨性能，从而延长零件的可靠性和服役寿命[3]。不锈钢中含有大量的Cr、Ni元素，表面容易形成一层致密的钝化膜，阻碍氮原子的渗入，是制约不锈钢气体渗氮的主要技术难题[4]。因此，研究马氏体不锈钢表面的钝化膜性能对气体渗氮至关重要。渗氮工艺参数影响渗层组织形态与表面硬度，如渗氮温度过高、渗氮时间过长或氮势（K_N值）过高时，则均会使渗入的氮原子在晶界处大量聚集，形成的高氮化合物就会沿着晶界开裂[5]。Cr、Mo、V元素在渗氮过程中与活性氮原子接触时极易形成稳定的高硬度氮化物，Mo元素还会降低在渗氮过程中产生的回火脆性。

马氏体不锈钢气体渗氮通常采用化学法破除钝化膜，即加入氯化铵，在加热过程中通过氯化铵分解产生氯化氢来破除不锈钢表面的钝化膜，实现渗氮处理。但氯化铵会对设备及产品产生较大影响，若氯化铵用量过少，则破除钝化膜效果较差，渗层不均匀；若氯化铵用量过多，则对管道系统均产生腐蚀，且在尾气管道末端冷却后重新结晶形成氯化铵堵塞管道，存在生产安全隐患[6]。本文采用催化渗氮、机械破除钝化膜渗氮，研究1Cr11Ni2W2MoV马氏体不锈钢气体渗氮时温度、保温时间、分解率对渗层硬度与组织的影响，讨论固溶冷却介质对其钝化膜形成与气体渗氮的影响。

2 试验材料与方法

试验材料为1Cr11Ni2W2MoV马氏体不锈钢，其化学成分见表1。

表1 1Cr11Ni2W2MoV马氏体不锈钢的化学成分（质量分数）（%）

C	Mn	Si	Cr	Ni	W	V	Mo	Fe
0.11	0.33	0.26	11.22	1.68	1.6	0.28	0.39	余量

试验采用管式炉进行气体渗氮。固溶油淬试样采用催化渗氮、机械破除钝化膜和未破除钝化膜渗氮，试样按渗氮工艺分为4组，具体渗氮工艺参数见表2。氮化保温时间结束后，继续通氨气维持炉内正压随炉冷却，待炉温降至200℃时，停止供应氨气，用氮气吹扫后取出样件检测。固溶水淬试样采机械破除钝化膜和未破除钝化膜两种渗氮方式，渗氮参数为600℃×12h，氨气分解率为40%。

表2 具体渗氮工艺参数

渗氮工艺代号	钝化膜处理方式	渗氮工艺	氨分解率（%）
Ⅰ	分别采用如下方法： 1.催化除膜 2.机械除膜 3.未除膜	600℃×12h	40
Ⅱ		600℃×9 h+ 550℃×3 h	40
Ⅲ		600℃×9 h+ 575℃×3 h	40
Ⅳ		600℃×12 h	45

利用Axio Lab A1光学显微镜、FEI Nova Nano SEM 450扫描电镜和D/MAX-YB型X-ray衍射仪分别对渗氮层微观组织和表面物相进行分析；利用FM700/SVDM4R自动显微硬度计检测显微硬度，金刚石压头，载荷0.98N（100g），保压时间15s。

3 试验结果与讨论

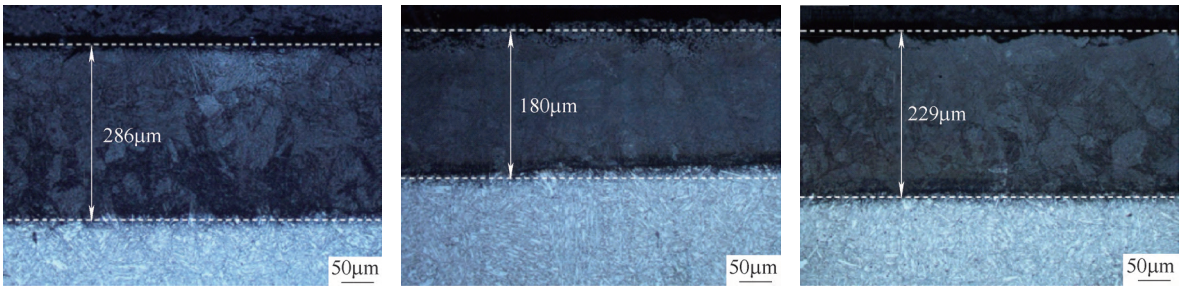
3.1 显微组织分析

1Cr11Ni2W2MoV马氏体不锈钢固溶时分别进行油淬和水淬两种不同的预处理方式，然后进行气体渗氮。油淬预处理并渗氮后的试样剖面金相组织如图1～图4所示。油淬试样的基体金相组织为板条状马氏体组织，表层为渗氮层，渗层均匀且无脉状氮化物和网状氮化物析出，厚度为180～280μm，表明催化渗氮、机械破除钝化膜方式，可破除1Cr11Ni2W2MoV马氏体不锈钢的钝化膜，从而获得渗层。由图1可知，1Cr11Ni2W2MoV马氏体不锈钢在氨气分解率40%、600℃×12h渗氮时，机械破除钝化膜后可以获得180μm渗层，未进行表面处理的试样，渗层可以达到229μm。结果表明，1Cr11Ni2W2MoV马氏体不锈钢固溶时采用油淬，冷却速率低，Cr元素析出影响了表面的钝化膜的致密性，故未进行表面破膜处理的试样气体渗氮深度

也可达到工艺要求。

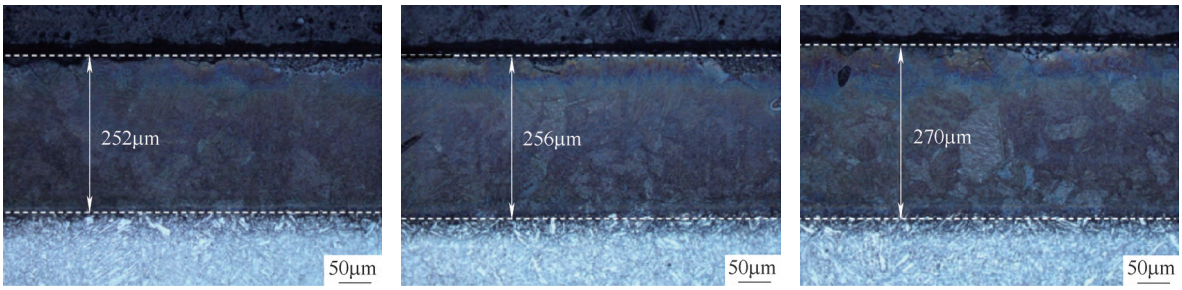
图5所示为机械破膜渗氮的试样剖面扫描电镜（SEM）检测结果。对比分析可知，机械破除钝化膜渗氮时，试样表层存在大量的微裂纹，微裂纹在摩擦副疲劳载荷作用下将产生裂纹，严重降低了渗层的耐磨性；催化渗氮时，化合物层中未发现微裂纹的存在，其耐磨性能将比机械破除钝化膜试样更好。

图6所示为1Cr11Ni2W2MoV马氏体不锈钢催化渗氮的XRD图谱。从图6可知，气体渗氮后化合物层主要由$Fe_{2-3}N$相与Fe_4N相组成，并伴有少量的CrN相[7]。当渗氮温度降低时，$Fe_{2-3}N$相的衍射峰升高，



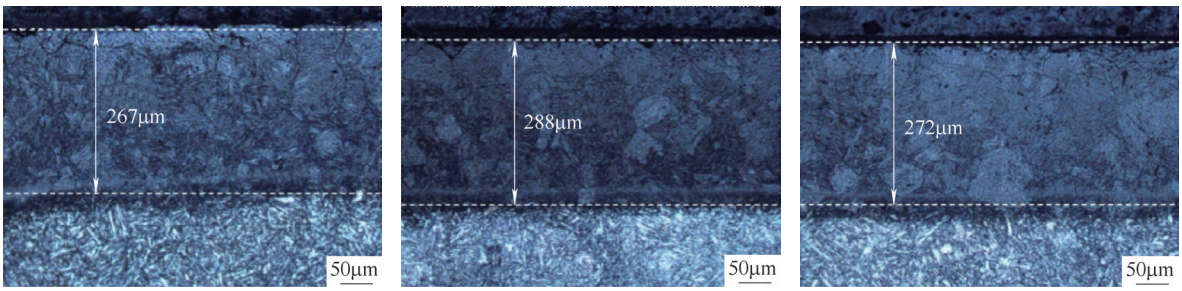
a）催化渗氮　b）机械破除钝化膜渗氮　c）未破除钝化膜渗氮

图1　工艺Ⅰ试样剖面金相组织



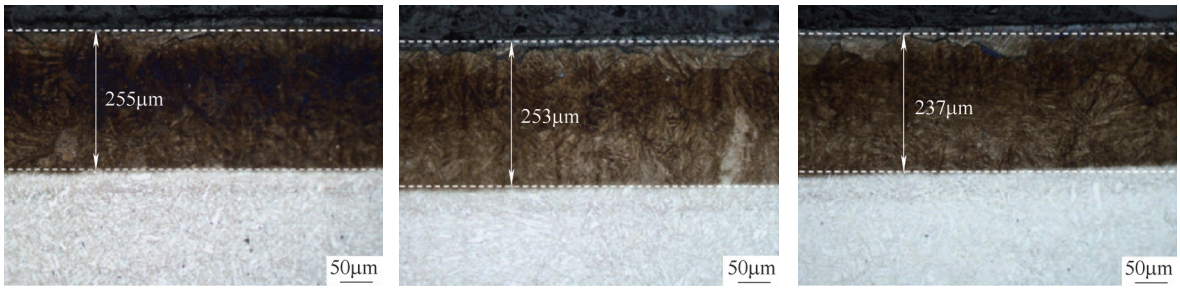
a）催化渗氮　b）机械破除钝化膜渗氮　c）未破除钝化膜渗氮

图2　工艺Ⅱ试样剖面金相组织



a）催化渗氮　b）机械破除钝化膜渗氮　c）未破除钝化膜渗氮

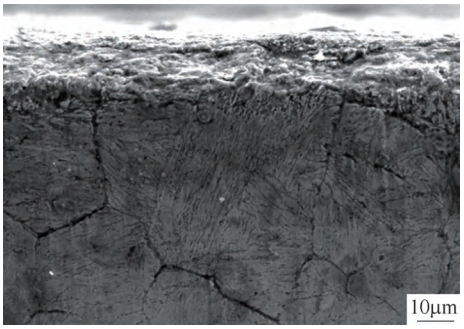
图3　工艺Ⅲ试样剖面金相组织



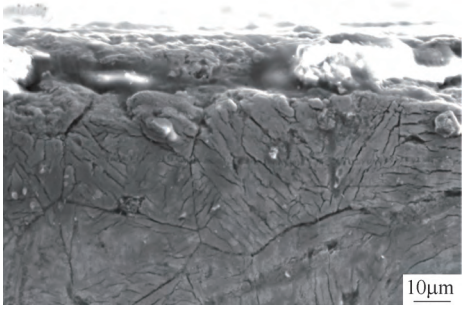
a）催化渗氮　b）机械破除钝化膜渗氮　c）未破除钝化膜渗氮

图4　工艺Ⅳ试样剖面金相组织

而Fe_4N相的衍射峰强度降低，表明渗层中Fe_4N相的含量减少，即$Fe_{2-3}N$相更易于生成，而Fe_4N相生成则需要更高的渗氮温度。随着渗氮温度的降低，N原子扩散慢，使CrN相含量减少。根据形成合金氮化物由强到弱的次序为Zr、Ti、Al、V、W、Mo、Cr、Mn、Fe、Co、Ni，但衍射结果中却未观察到W、Mo氮化物，推测可能是两种元素的相对浓度较低，或在表层中W、Mo含量较低，故未检出。



a）催化渗氮



b）机械破除钝化膜渗氮

图5　工艺Ⅰ试样剖面SEM组织

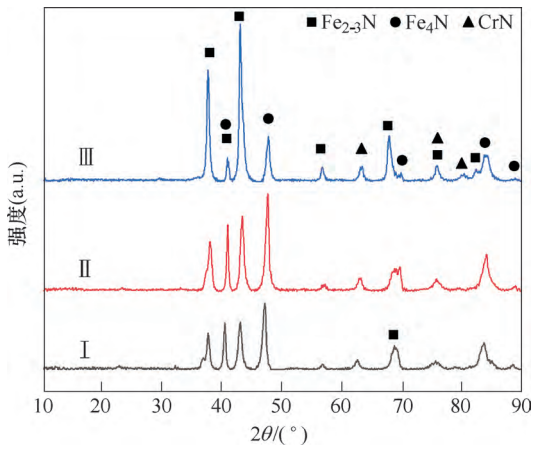
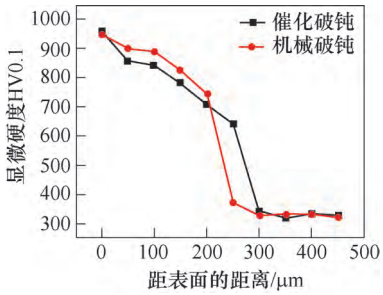


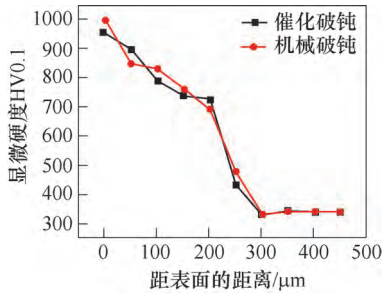
图6　催化渗氮试样X-RD图谱

3.2　显微硬度分析

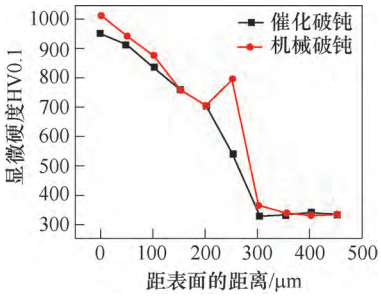
图7所示为1Cr11Ni2W2MoV马氏体不锈钢经不同渗氮参数处理后的渗层剖面显微硬度。从图7可知，表面硬度得到显著提高，由基体硬度由约330HV0.1增加至950HV0.1以上。随着距表面距离的增加，硬度逐渐降低，其变化趋势与渗层截面形貌相吻合。对比4种不同工艺参数下的硬度曲线，其中工艺Ⅳ试样渗氮效果最好，表面硬度达到了1012HV0.1。



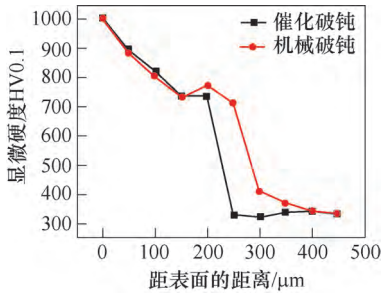
a）工艺Ⅰ试样



b）工艺Ⅱ试样



c）工艺Ⅲ试样



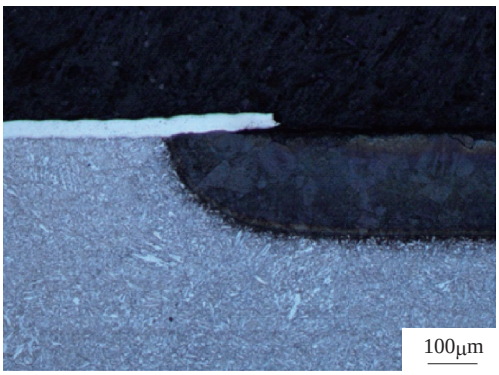
d）工艺Ⅳ试样

图7　渗氮试样剖面显微硬度曲线

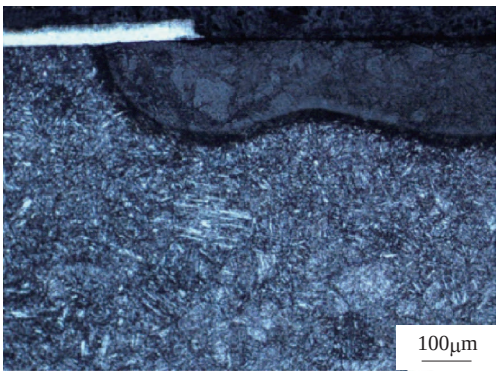
3.3 非渗氮区域防护

在进行气体渗氮处理时，对于无需渗氮的部位需要采取特定的防护措施，以防止氮原子的渗入。根据GB/T 18177—2008《钢件的气体渗氮》中的防渗处理方法，包括预留2倍以上渗氮层深度的加工余量，以及镀层与刷涂防渗涂料等。因此，在进行气体渗氮前，对有需要的部位进行预处理，以达到防渗氮的目的。本试验通过对非渗氮区域进行镀镍操作来防渗处理。

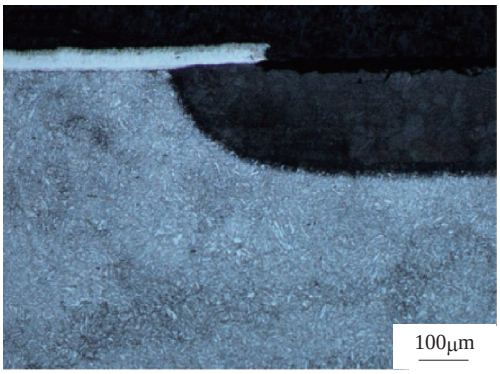
图8所示为镀镍层防渗剖面金相组织。由图8可知，气体渗氮后试样镀镍层下方无渗氮层产生，表明镍层的存在可以有效阻止氮原子的渗入，即镀镍可以对非渗氮区域进行有效防护。当非渗氮层镀镍防渗时，镀镍边缘预留量应≥200μm。



a) 工艺Ⅰ试样



b）工艺Ⅱ试样



c）工艺Ⅲ试样

图8 镀镍层防渗剖面金相组织

3.4 渗氮试样形变量

气体渗氮时，零件内外温差会产生热应力，同时在氮原子渗入表层引起晶格膨胀及组织转变后，因为比容增大，所以会产生组织应力，以上两种应力的综合作用，会导致零件表面膨胀及产生形状畸变。本试验中检测了渗氮零件6个位置处直径的变化，结果见表3。从表3可知，6个测量点的直径均增大变形，且变形量均匀，即样件直径平均增加42～52μm。因此，可以通过对零件留有一定加工余量来保证零件的精度要求。此外，还可以对非渗氮区域预先进行局部屏蔽和保护后再渗氮处理，从而避免氮原子的渗入，减小变形量。

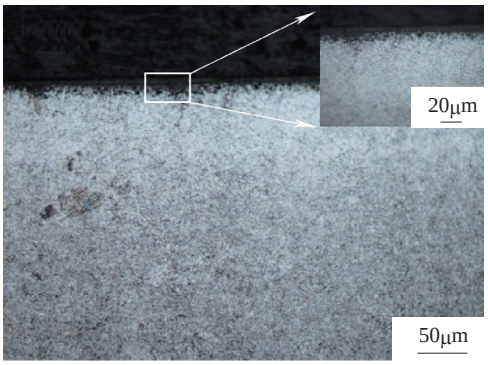
表3 不同参数时渗层深度与直径平均尺寸变化 （mm）

样件工艺编号	渗层深度	平均尺寸增长量
Ⅰ	0.286	0.0425833
Ⅱ	0.252	0.0520833
Ⅲ	0.267	0.0446667
Ⅳ	0.2550	0.0494999

3.5 固溶冷却介质对钝化膜的影响

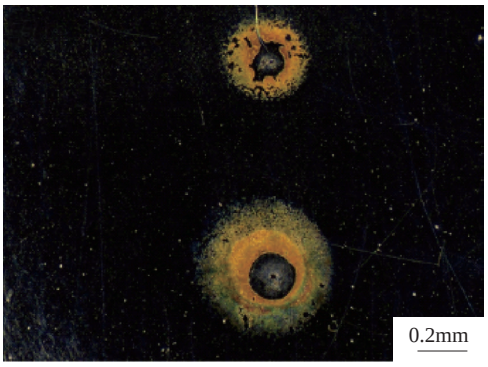
研究发现，原始试样在未破除钝化膜渗氮时也会有渗氮层的产生，说明其钝化膜致密性差。因此，将材料进行1050℃×2h固溶处理水淬，讨论冷却介质对钝化膜致密性的影响。固溶后水淬试样金相组织为板条状马氏体加残留奥氏体如图9a所示。固溶水淬试样进行渗氮后剖面组织如图9b所示，其渗层仅为8μm。对固溶油淬试样、固溶水淬试样同时进行中性盐雾试验，如图10所示。固溶油淬试样冷处理24h后产生了一定的点蚀现象，固溶水淬试样经中性盐雾试验72h后仍未产生腐蚀现象，说明固溶水淬可形成致密的钝化膜。上述结果表明，固溶水淬时试样表面钝化膜致密，影响了氮的扩散，与中性盐雾试验分析结果相吻合。

a）固溶水淬试样

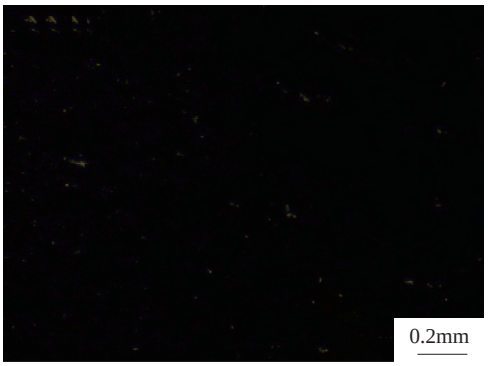


b）固溶水淬渗氮试样

图9　固溶水淬与渗氮金相组织



a）固溶油淬试样24h



b）固溶水淬试样72h

图10　中性盐雾试验

4　结束语

1）1Cr11Ni2W2MoV马氏体不锈钢最佳渗氮工艺为600℃×12h，氨气分解率为40%～45%，表面硬度可达1012HV0.1，渗层深度255μm。

2）渗氮后试样会产生形变，在本试验条件下，渗层深度为0.25～0.28mm时，试样直径平均增加0.042～0.052mm，且变形均匀。

3）1Cr11Ni2W2MoV马氏体不锈钢采用固溶时油淬时，钝化膜不影响气体渗氮，可以直接进行气体渗氮，但渗层存在微观裂纹。采用催化渗氮时，渗层无微观裂纹，具有良好的耐磨性能。采用水淬时，可以获得更致密的钝化膜，具有阻渗作用。

参考文献：

[1] 潘东，党理，杨屹，等. 低温氮化对1Cr11不锈钢耐双相流冲刷腐蚀性能的影响[J]. 中国表面工程，2015，28（5）：37-43.

[2] 方梦莎，张津，连勇. 马氏体不锈钢不同渗氮方法对比试验[J]. 金属热处理，2021，46（10）：221-225.

[3] 纪德丽，刘锦云，金应荣，等. 液体渗氮工艺对CrNiMo钢渗层厚度和硬度的影响[J]. 材料保护，2009，42（11）：63-65，9.

[4] 段宝章. 13Cr11Ni2W2MoV不锈钢氮化工艺试验[J]. 金属加工（热加工），2017（21）：44-45.

[5] 王凤. 热处理工艺参数对13Cr11Ni2W2MoV渗氮组织及性能的影响[J]. 中国新技术新产品，2019（24）：22-23.

[6] 侯磊，刘瑶. 1Cr11Ni2W2MoV耳环螺栓氮化后腐蚀和网状氮化物故障分析[J]. 航空维修与工程，2022（12）：73-75.

[7] 王琳，孙枫，佟小军，等. 1Cr11Ni2W2MoV钢的离子渗氮[J]. 金属热处理，2015，40（6）：128-131.

MW 20240430