

文章编号 : 0258-0926(2017)02-0098-05 ; doi:10.13832/j.jnpe.2017.02.0098

耐蚀合金低温表面处理工艺方法分析与评价

张向峰¹, 龚代涛², 王均^{1*}, 邱绍宇³, 李聪⁴, 董汉山⁵

1. 四川大学制造科学与工程学院, 成都, 610065; 2. 中核核电运行管理有限公司, 浙江海盐, 314300;
3. 中国核动力研究设计院, 成都, 610041; 4. 上海核工程研究设计院, 上海, 200233; 5. 英国伯明翰大学, 伯明翰, 英国

摘要: 水冷核动力堆特殊的环境要求堆内零件具有良好的耐腐蚀性和表面耐磨性以满足其使用条件。不锈钢、镍基合金等耐蚀合金具有优良的耐腐蚀性能但硬度、耐磨性较差, 对其在低温环境下进行表面渗氮或渗碳处理, 在表面形成一种硬度高、耐磨性好和耐蚀性能好的过饱和的晶格畸变的 S-相, 可以满足其在反应堆内的应用。本文介绍了气体低温表面处理、等离子低温表面处理和盐浴低温表面处理 3 种工艺方法的发展和前景, 并从 S-相的组织结构、表面硬度、耐磨性和耐蚀性能方面进行分析与评价。

关键词: 反应堆; 耐蚀合金; 低温强化; 磨损; 耐蚀性

中图分类号: TL374+.5 **文献标志码:** A

Analysis and Evaluation of Corrosion Resistant Alloy by Low Temperature Surface Treatment Technology

Zhang Xiangfeng¹, Gong Daitao², Wang Jun^{1*}, Qiu Shaoyu³,
Li Cong⁴, Dong Hanshan⁵

1. School of Manufacturing Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu, 610065, China;
2. CNNP Nuclear Power Operation Management Co. Ltd., Haiyan, Zhejiang, 314300, China;
3. Nuclear Power Institute of China, Chengdu, 610041, China;
4. Shanghai Nuclear Engineering Research and Design Institute, Shanghai, 200233, China;
5. University of Birmingham, Edgbaston Birmingham B15 2TT UK

Abstract: Special environment requires the parts in the core of water-cooling nuclear power reactors to have good corrosion resistance and high surface wear resistance. Stainless steel and nickel base alloys have good corrosion resistance but their hardness and wear resistance are low. This technical challenge can be addressed by low temperature nitriding or carburizing to produce carbon and/or nitrogen supersaturated expanded austenite (i.e. S-phase) with high hardness, high wear resistance and good corrosion resistance. This paper mainly overviews the development, the microstructure, the unique combination of attractive properties and the application prospect of low temperature S-phase surface treatment of stainless steel using gas, plasma and salt bath mediums. The microstructure, hardness, wear resistance and corrosion resistance of S-phase are analyzed and evaluated.

Key words: Reactor, Corrosion resistant alloy, Low temperature strengthening, Abrasion, Corrosion resistance

0 前言

不锈钢、镍基合金硬度低耐磨损性差, 不适用于在微动磨损和冲蚀环境下使用。以 304 型不锈钢制造的堆芯控制棒, 已经出现过两次因部件间

的微动磨损导致控制棒断裂并跌落事故, 对反应堆安全造成严重威胁。

核反应堆严苛的腐蚀环境和水堆条件, 要求耐蚀合金不但具有良好的耐蚀性能, 还需要优良

收稿日期: 2016-05-13; 修回日期: 2017-01-08

基金项目: 核燃料及材料重点实验室开发课题(STRFML-2015) 自然科学基金(51471112) 自然科学基金中英联合交流基金(5151101433)

作者简介: 张向峰(1991—), 男, 硕士研究生, 现从事金属材料表面改性研究

*通讯作者: 王均, E-mail: srwangjun@scu.edu.cn

的耐磨性能。如，控制棒组件 AISI316 管道嵌入堆心中由于滑动会发生磨损；用来检测堆芯活性和中子注量率的细长顶针 AISI316 需要在水堆中频繁插入和取出，因此会发生磨损；连接顶针和喷嘴的奥氏体不锈钢燃料组件螺钉，在钎合金螺孔中多次拆卸也会发生磨损^[1]。因此，在保持材料良好的耐蚀性和机械性能的同时提高材料表面硬度和耐磨性，是不锈钢、镍基合金这类材料研究的重点和这类材料突破性应用的关键课题之一。

材料表面渗氮、渗碳、碳氮共渗等技术能有效地提高材料表面硬度和耐磨性，但不锈钢、镍基合金常规的 550~600 的中高温渗氮/碳技术存在工件变形、敏化析出、氢含量增大、晶粒长大、残余应力大等问题，使表面强化工程技术很难应用到核级精密部件的生产制造中^[2]。近年来，国内外通过对低温表面强化技术的研究和完善，已成功解决了上述问题。国外已成功使用低温表面强化技术制造并使用了超过 5000 根 9.7 mm×4 m 的核反应堆控制棒^[3]；1988 年，Nitruvid 与 Framatome^[1,4]共同开发了适用于两个离子氮化炉的 NIVOX-2 工艺方法来处理控制棒组件，在提高耐磨性方面具有很好的效果，这种工艺已工业化应用于核反应堆；对于顶针组件，Framatome 开发了分布式电子回旋共振离子法，对管道进行氮化，能够一次性氮化超过 30 根管道，具有氮化精度高、可再生性好和氮化效率高等特点，一直被应用于核电厂；Framatome ANP（现 AREVA）经过长期试验^[3,5]，对 RCCAs（控制棒组件，材质为 304 奥氏体不锈钢）在更换材料、等离子喷涂 CrC、PVD 沉积 TiN 涂层等工艺中筛选出最佳工艺为低温氮化，低温氮化后奥氏体不锈钢的耐磨性显著提高。本文通过对比国内外对堆内耐蚀合金低温强化技术及相关金属学问题，提高国内核级部件的生产制造水平，并为中国先进堆型设计和在役电厂核级设备检修维护提供参考。

1 耐蚀合金低温强化技术概述

目前不锈钢低温表面处理成熟的工业化技术^[6]见表 1。

1.1 低温气体渗氮/碳技术

目前研究成熟的低温气体强化主要为 H. H. Arthur 课题组和 Swagelok 公司成功研制的耐蚀合

表1 几种低温渗氮处理技术
Table 1 Several Typical Low Temperature Nitriding Treatment

名称	渗入元素	处理温度/	备注
LTPN	N	450	离子法
Nivox2	N	400	离子法
Palsonite	N+C	450~490	氰化盐浴法
NV 超级渗氮	N	300~400	气体加氟
低温渗氮	N+C	480~520	盐浴法
低温渗氮	N	520	离子法
低温渗氮	N+C	430	盐浴法

金低温气体氮化/碳化技术。H. H. Arthur 课题组研究了低温气体强化对 316L、304 等奥氏体不锈钢的强化机理，认为控制碳化物的析出以及扩展奥氏体中碳含量是低温气体强化的关键^[7,8]。一些国内研究者对奥氏体不锈钢 0Cr17Ni14Mo2 进行表面渗碳发现，450 比 500 的耐蚀性更好，因为表面形成一层白亮色的强化层^[9]。同时，硬度达到 1000 HV，耐磨性提高 3~4 倍。

对于不锈钢的渗氮，Christiansen T^[10]等通过低温气体渗氮获得了均匀且无应力的 S-相，并对该相的组织 and 结构进行了研究。Borgioli^[11]等利用离子溅射+低温气体渗氮的方法也对不锈钢成功进行了改性处理，获得的改性层不仅具有很高的硬度，还有很高的耐磨性。

1.2 低温等离子渗氮/碳技术

由张仲麟和 Bell T^[12]上世纪开展等离子体低温渗氮研究，解决了奥氏体不锈钢经处理后耐蚀性降低的技术难题；该技术的关键是在低温下（350~450）进行，以避免形成 CrN 而使基体贫铬后耐蚀性下降。伯明翰大学的董汉山教授课题组做了大量细致的工作发现：等离子低温氮化 316L 不锈钢的磨损抗力提高 2~10 倍，而 304L 不锈钢提高 10 倍以上；未氮化不锈钢的磨损机制主要是粘着磨损、氧化磨损和磨粒磨损；等离子氮化不锈钢的磨损机制均主要是氧化磨损^[13]。闫牧夫等对 17-4PH 马氏体不锈钢在 430 进行了有无稀土添加的等离子体氮碳共渗处理，发现添加稀土使共渗层组织更加致密，渗层增厚，而且可使氮碳共渗层厚度增加 46%以上，渗层显微硬度和耐磨性能显著提高^[14]。但是，低温等离子体渗氮技术在用于工业生产实践中发现，等离子体低温渗氮奥氏体不锈钢耐蚀性的改善仅限于耐孔蚀性，耐其他酸性介质的均匀腐蚀性仍不理想且成

本较高^[15]。但是,该技术仍是目前国际上使用最广泛的。

1.3 低温盐浴渗氮/碳技术

低温盐浴渗氮工艺作为一种旨在改善材料表层硬度和耐磨性的表面改性技术。日本的低温盐浴氮化技术(Palsonite),在445°C处理9h后获得近11 μm的改性层^[16]。王均、邱绍宇等针对耐蚀合金耐磨性差的实际需求,采用自主设计的新型低温活性盐浴碳氮共渗技术对奥氏体不锈钢进行表面强化,初步达到了工业实用化的渗层厚度(20 μm),并取得了国家发明专利。其研究结果表明:430 低温活性盐浴碳氮共渗后,321 奥氏体不锈钢的硬度最高达到1400 HV左右^[17];处理后,材料的耐蚀性能也获得较大改善,在硫酸水溶液中的腐蚀机制由未处理态的局部腐蚀向处理后的均匀腐蚀转变。低温碳氮共渗获得的扩展奥氏体相的超高硬度,显著改善了奥氏体不锈钢的磨损能力^[13]。

表2 简要总结了四种典型低温强化技术的特点。低温盐浴强化技术有改性层组织均匀、没有边缘效应、设计柔性大、设备投入少的特点^[16]。作者认为低温活性盐浴碳氮共渗技术对于耐腐蚀性良好耐磨性较差的奥氏体不锈钢在堆内异形、结构复杂零部件而言,是较好的处理工艺。低温离子强化技术和低温气体强化技术设备先进,易于控制,有使产品质量容易均一的优势。

表2 几种典型低温强化技术的特点

Table 2 Characteristics of Several Typical Low Temperature Strengthening Technologies

强化技术	特点
离子强化	使用最广,需要真空系统,设备投入相对大
气体强化	使用较广,设备投入较大,工艺较复制,腐蚀性强(氯化氢气体)
液体强化	使用较少,设备投入低,产品柔性大

2 低温强化工艺改性层的组织结构和性能

2.1 低温强化工艺改性层组织结构

不锈钢的常规氮化温度在580 左右,这时合金中铬会以氮化物析出为特征,然而Zhang和Bell发现,当温度降到400 时,氮化物的析出被完全抑制形成单相硬化层^[12]。Ichil等也得到类似的结果,该单相层被称为“S-相”,它是在原来

奥氏体基体上形成的,具有面心立方结构,也被称为扩展奥氏体^[2]。Menthe等^[18]用X射线光电子能谱(XPS)分析了在低温下形成的氮化层的成分和化学键,提出扩展奥氏体中的N、Cr、Fe为氮化物态。认为扩展奥氏体是低温表面氮化改性层组织(扩展奥氏体)结构,是特殊的位错-应力体心立方晶格(FCC)结构。

2.2 低温强化后表面氮化层高硬度

扩展奥氏体的特殊的位错-应力 FCC 结构及巨量的间隙原子和大的残余应力导致基体晶格严重扭曲和旋转,使得FCC结构的扩展奥氏体相内部有大量的层错和大的残余应力;大量层错和非对称应力场的强烈交互作用导致异常间隙固溶强化,使得扩展奥氏体具有高的硬度和良好的耐蚀性^[2,3,5,19]。扩展奥氏体相的强化机制在于巨量的N、C原子(N原子最大百分比为38%) 在奥氏体八面体间隙中超饱和固溶,从而引起奥氏体晶格发生严重塑性变形(层错所致晶格旋转)和弹性变形(残余应力所致晶格膨胀)^[20]。S-相过饱和固溶体中大量的间隙原子引起较大的晶格膨胀。研究者发现:渗氮层硬度能够达到1300~1500 HV,渗碳层硬度能够达到700~1000 HV,对于奥氏体不锈钢304 氮化层硬度可以达到1600 HV^[2,10]。如此大的硬度甚至优于淬火处理后的铁碳合金和铁氮合金。

2.3 低温强化后耐蚀合金的耐磨性和抗腐蚀性

研究证明,不锈钢和镍基合金等通过氮化或碳化表面处理可以提高其耐磨性和表面抗疲劳性能。Qu^[21]等研究发现,在470 对奥氏体不锈钢316 进行气体渗碳,然后在不同的温度下测试其摩擦性能,发现各温度(除了400)磨损下的摩擦系数表面渗碳的均大于表面未渗碳的。此外,Bell发现^[5],奥氏体不锈钢氮化比未氮化的能承受更高负荷;这是因为氮化可提供一种强的的亚表层以支持在滑动时形成的氧化膜。氮化能显著改善奥氏体不锈钢的磨蚀磨损;实验表明在室温和升高温度条件下,离子氮化和等离子喷涂陶瓷的磨损率相似,但比其它涂层的要低;316 奥氏体不锈钢经过低温强化后材料的磨损性能获得极大的提高。

低温表面处理除了能够提高不锈钢的耐摩擦

性能外,抗腐蚀性能以及抗磨蚀能力也能提高。许多研究者发现,不锈钢渗氮形成的 S-相在含有氯离子溶液中能够提高其表面抗坑蚀能力;这是因为在腐蚀的过程中氮原子能够消耗环境中的氢离子,从而提高其 PH 值^[22]。Heuer 等^[7]通过 XPS 分析,发现在海水中奥氏体不锈钢表面有碳的富集。因此,他们认为在奥氏体表面碳能阻碍氯离子的腐蚀。对于在含有氯离子的酸性环境中, Gontijo 等^[22]证明在含有 3.5%的 NaCl 溶液中低温等离子渗氮的奥氏体不锈钢的 S-相层更耐腐蚀;这是因为 S-相中的氮原子能够阻止氯离子的腐蚀,但是由于滑移和位错的存在降低了氮原子的溶解度和表面钝化能力,所以也降低了其耐蚀性。Fils 等^[23]也研究了奥氏体不锈钢 304 和 316 低温等离子渗氮层在酸性环境中表面层氮浓度大于 7%时,阳极电位高于未渗氮的,氮浓度低于 7%的渗层阳极电位略大于或低于未渗氮的,表明低温表面处理对提高耐蚀合金的表面硬度和抗腐蚀性能有重要作用。Foerster 等^[11]研究结果表明,低温氮化层可以显著阻止氢对合金钢的渗透,可提高水堆内合金高温腐蚀性能。

国外某泵站 304 奥氏体不锈钢磨环(直径约 25 cm)每 3 个月由于磨蚀严重需要更换才能保证泵的效率。经过低温氮化后,该磨环经过 30 个月的服役,仍保持了结构的完整性。从而避免了更换维持的费用,提高了效率。

反应堆堆内构件 80%是不锈钢和镍基合金,奥氏体不锈钢是反应堆中最常用的耐蚀合金。

3 结 论

作为一种节能新型的绿色环保型表面强化技术,不锈钢等耐蚀合金低温表面处理近年来在国内引起很大关注,获得较快发展。AREVA 在第三代先进反应堆 EPR 堆中 RCCAs 也采用了低温氮化工艺来提高耐磨性^[3]。西屋公司 2012 年获得使用低温等离子强化《改善 RCCAs 的耐磨和耐蚀性的方法》的专利。截止到 2007 年已有超过 4600 件低温强化的 RCCAs 在 9 个国家使用,其中美国有 572 件低温强化的 RCCAs 在 11 个压水核反应堆内使用^[25]。通过该技术改性,不锈钢表面的硬度、耐磨性获得很大的提升,耐蚀性也有所提高,这将很好的提高堆内不锈钢的使用性能。在耐蚀合金低温表面改性过程中,不锈钢扩展奥氏体(S-

相)的形成机理及影响因素、亚稳态的改性层在反应堆工况下长期中温时效过程中的组织演变、显微硬度变化、特别是腐蚀磨蚀性能变化等相关基础研究事关反应堆安全,需要进一步深入细致研究,以满足在反应堆内的使用。国内对耐蚀合金低温强化技术研究的较多,对堆内耐蚀合金工件的低温强化相关报道较少,研究还不系统,急需加强。

参考文献:

- [1] Bell T, Li C. Stainless steel low temperature nitriding and carburizing[J]. *Advanced Materials & Processes*, 2002, 160(6): 49-51.
- [2] Dong H. S-phase surface engineering of Fe-Cr, Co-Cr and Ni-Cr alloys[J]. *International Materials Reviews*, 2010, 55(2): 65-98.
- [3] Perthuis S D. RCCA's life limiting phenomena: causes and remedies. *Advances in control assembly materials for water reactors IAEA[S]. VIENNA, IAEA-TECDOC- 813* ISSN, 1995, 1011-4289.
- [4] Hertz D. Approach to analysis of wear mechanisms in the case of RCCAs and CRDM latch arms: From observation to understanding[J]. *Wear*, 2006, 261(9):1024-1031.
- [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] 王均,熊计,彭倩,等. 17-4PH 不锈钢盐浴复合氮化处理研究,核动力工程[J]. 2009, 30(3): 66-71,110.
- [7] Heuer A H, Ernst F, Kahn H, et al. Interstitial defects in 316L austenitic stainless steel containing "colossal" carbon concentrations: An internal friction study[J]. *Scripta Materialia*, 2007, 56(12): 1067-1070.
- [8] Williams P C, Mark S V. Modified low temperature case hardening processes[S]. US patent no.6547888B1, 15 April 2003.
- [9] Ma F, Pan L, Zhang L J, et al. Structure and wear resistance of 0Cr17Ni14Mo2 austenitic stainless steel after low temperature gas carburising[J]. *Material Research Innovations*, 2014, 18(S2): S2-1023-S2-1027.
- [10] Frandsen R B, Christiansen T, Somers M A J. Simultaneous surface engineering and bulk hardening of precipitation hardening stainless steel[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 200(16-17): 5160-5169.
- [11] Borgioli F, Fossati A, Galvanetto E, et al. Glow discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: Influence of treatment pressure[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 200(11): 3511-3517.
- [12] Zhang Z L, Bell T. Structure and corrosion resistance of plasma nitrided stainless steel[J]. *Surface Engineering*, 1984, 1(2): 131-136.
- [13] Collins S R, Williams P C, Marx S V, et al. Low Temperature Carburization of Austenitic Stainless Steels[M]. *ASM Handbook, Volume 4D, Heat Treating of Irons and Steels*. 105-127.
- [14] 刘瑞良,闫牧夫,乔英杰,等. 马氏体不锈钢低温等离子体稀土氮碳共渗研究[J]. *金属热处理*, 2013, 38(1): 54-58.
- [15] 雷明凯,朱小鹏,张伟,等. 核泵零部件热处理与表

- 面改性原理及应用[C]. 先进热处理的重要性和发展战略论坛. 2012.
- [16] Wang J, Lin Y, Yan J, et al. Influence of time on the microstructure of AISI 321 austenitic stainless steel in salt bath nitriding[J]. Surface & Coatings Technology, 2012, 206(15): 3399-3404.
- [17] Jun Wang, Yuanhua Lin, Qiang Zhang, et al. Effect of treating time on microstructure of austenitic stainless steel during low temperature liquid nitrocarburizing [J]. Metallurgical and materials transactions A, 2014, 45A: 4525-4534.
- [18] Menthe E, Rie K T, Schultze J W, et al. Structure and properties of plasma-nitrided stainless steel[J]. Surface & Coatings Technology, 1995, 74(95): 412-416.
- [19] Cao Y, Ernst F, Michal G M. Colossal carbon supersaturation in austenitic stainless steels carburized at low temperature[J]. Acta Materialia, 2003, 51(14): 4171-4181.
- [20] Fossati A, Borgioli F, Galvanetto E, et al. Corrosion resistance properties of glow-discharge nitrided AISI 316L austenitic stainless steel in NaCl solutions[C]. AIP Conference Proceedings. American Institute of Physics, 2004:1513-1527.
- [21] Qu J, Blau P J, Jolly B C. Tribological properties of stainless steels treated by colossal carbon supersaturation [J]. Wear, 2007, 263(1): 719-726.
- [22] Gontijo L C, Machado R, Kuri S E, et al. Corrosion resistance of the layers formed on the surface of plasma-nitrided AISI 304L steel[J]. Thin Solid Films, 2006, 515(3): 1093-1096.
- [23] Flis J, Kuczynska M. Effect of Low-Temperature plasma nitriding on corrosion of 304L stainless steel in sulfate and chloride solutions[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2004, 151(11): 158-160.
- [24] 黎桂江, 彭倩, 李聪, 等. 高压直流等离子氮化温度对 316L 不锈钢显微组织和磨损性能的影响[J]. 核动力工程, 2007, 28(5): 54-58.

(责任编辑: 王中强)