

42CrMo钢离子氮氧共渗与 离子渗氮对比研究*

缪小吉¹, 武计强^{2,3}, 梅文臣², 孙 斐^{1,2}, 徐 磊³, 张玉龙³, 胡 静^{1,2}

(1. 常州工业职业技术学院机械工程系, 常州 213164;

2. 常州大学材料科学与工程国家级实验教学示范中心, 常州 213164;

3. 中石化石油机械股份有限公司, 武汉 430223)

[摘要] 以常用齿轮钢 42CrMo 为研究材料, 采用不同空气流量对其进行离子氮氧共渗, 并与传统离子渗氮进行对比。利用光学显微镜、XRD 和电化学工作站对渗层的显微组织、物相和耐蚀性进行了测试和分析。研究表明, 在 550°C+4h 相同温度和时间条件下, 离子氮氧共渗化合物层比传统离子渗氮渗层厚度增加 50% 以上, 氮化疏松层级别提高到 1~2 级; 同时, 离子氮氧共渗后渗层最表层形成了一薄层 Fe_3O_4 , 使耐蚀性得到显著提高, 0.3L/min 为最佳空气流量。该研究可为改进 42CrMo 表面改性工艺方案提供参考。

关键词: 表面改性; 离子渗氮; 氮氧共渗; 氮化疏松层; 耐蚀性; 42CrMo

DOI:10.16080/j.issn1671-833x.2019.21.064



缪小吉

硕士, 讲师, 主要研究方向为金属表面改性。

42CrMo 钢具有良好综合性能, 广泛用作轴类、齿轮等结构零部件材料。为满足设计要求, 零部件在调质后一般要进行表面改性^[1-3], 而氮化处理是一种广泛使用的表面改性技术^[4-6]。在工业生产中由于渗氮周期长、渗速慢^[7-9], 增加了生产成本。同时传统离子氮化后氮化层达不到高耐蚀性要求, 容易被点蚀, 同时还容易出现氮化疏松层超标^[10-13]。而离子氮氧共渗复合工艺可有效提高渗氮速度, 提高渗氮层综合性能。与传统离子渗氮相比, 离子氮氧共渗可获得更厚的化合物层, 同时渗层最外层为一薄层结构致密的 Fe_3O_4 氧化层^[14-16], 具有较高的电化学稳定性, 能显著提高零部件耐蚀性。

本研究旨在对离子渗氮和不同空气流量离子氮氧共渗复合处理进行系统性对比分析, 包括渗层组织、渗氮效率、渗层性能等, 同时分析离子氮氧共渗复合处理影响机理。

试验及方法

试验材料为 42CrMo 钢, 化学成分见表 1。试样尺寸为 10mm×10mm×5mm, 采用 240~2000# 的砂纸制备好试样, 离子渗氮前将试样放入无水乙醇中用超声波清洗干净, 吹干, 待用。

将试样置于离子渗氮炉内, 抽真空使炉内气压小于 10Pa; 然后通入流量为 500mL/min 氢气, 保持炉内气压为 300Pa, 并进行溅射; 当温

* 基金项目: 国家自然科学基金(51774052, 21978025); 江苏省第三期优势学科建设项目(PAPD-3); 江苏高校品牌专业建设工程资助项目(TAPP); 江苏省研究生科研与实践创新计划项目(SJCX18-0955)。

度达到设定值后,同时通入氮气、氢气($N_2:H_2=1:3$)和空气进行离子氮氧共渗,空气添加量如表2所示。离子氮氧共渗温度和时间统一设定为 $550^{\circ}C, 4h$ 。离子氮氧共渗结束后,关闭所有气源,试样在炉内冷却到室温。

对处理后的试样采用DMI-3000M型光学金相显微镜观察截面显微组织;采用D/max-2500型X射线衍射仪测试共渗后的物相组成,使用射线为Cu-K α 射线,其波长为 $\lambda=1.54 \times 10^{-10} m$,扫描速度设为 $0.2^{\circ}/min$,步宽设定为 0.02° , 2θ 范围选

定为 $20^{\circ}\sim 100^{\circ}$ 。腐蚀溶液为3.5% NaCl溶液,测量不同方法处理后试样在室温下的极化曲线,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为Pt电极,初始电位为 $-1.6V$,终止电位为 $-0.4V$,扫描速度为 $1mV/s$ 。腐蚀结束后采用DMI-3000M型光学金相显微镜观察试样表面腐蚀形貌。

结果分析

1 显微组织分析

图1为离子氮氧共渗及离子渗氮处理后试样截面显微组织对比,

各条件下对应的化合物层厚度和氮化疏松层级别如表2所示。对比图1(a)、(b)化合物层局部放大图可看出,离子氮氧共渗比传统离子渗氮所得的化合物层更加致密,根据国标GB/T11354氮化组织评定标准,传统离子渗氮所得氮化疏松层级别为4级,空气氮氧共渗后氮化层疏松级别提升为1~2级,大大提高了产品品质和合格率。同时,图1(b)局部放大图可见,离子氮氧共渗后最表层形成了一薄层白色氧化膜。

由图1和表2可知,经离子氮氧共渗处理后化合物层厚度比传统离子渗氮增加,当空气流量为 $0.3L/min$ 时,化合物层厚度达到最大值 $29.5\mu m$,比相同条件下传统离子渗氮化合物层厚度 $19.0\mu m$ 提高55%以上。可见添加适量空气进行离子氮氧共渗,不仅有利于提高离子渗速,而且可改善渗层质量,使氮化疏松层得到改善,提高产品合格率,降低生产成本。但当空气流量超过 $0.3L/min$ 后,随空气流量增大,化合物层厚度递减,因此,空气添加量需要严格控制。

2 XRD分析

图2为离子氮氧共渗与离子渗氮试样XRD对比分析。可以看出,传统离子渗氮处理后的渗层物相主要由 Fe_4N 、 $Fe_{2-3}N$ 和 CrN 相组成。离子氮氧共渗处理后,渗层物相增加了 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 ,且两种氧化物峰值随空气流量而发生改变。空气流量由 $0.1L/min$ 升高到 $0.3L/min$ 时, Fe_3O_4 峰值增强;当空气流量升高为 $0.5L/min$ 时, Fe_2O_3 物相峰值增强, Fe_3O_4 峰值减弱,即空气流量 $0.3L/min$ 有利于形成 Fe_3O_4 。

3 耐蚀性分析

图3为离子氮氧共渗与离子渗氮试样电化学极化曲线对比,表3为极化曲线拟合获得的具体电化学参数对比。由图3和表3可知,传统离子渗氮处理后试样的自腐蚀电位

表1 42CrMo钢化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of 42CrMo steel

| C | Mo | Mn | Si | Cr | 铁 |
|-----------|-----------|----------|-----------|----------|----|
| 0.39~0.42 | 0.16~0.24 | 0.75~1.0 | 0.15~0.34 | 0.9~1.02 | 其余 |

表2 空气添加量对化合物层厚度和氮化层疏松级别的影响

Table 2 Effect of air addition in plasma oxynitriding on the compound layer thickness and porosity of nitrided layer

| 工艺代码 | 空气添加量 $V_{air}/(L \cdot min^{-1})$ | 化合物层厚度 $D/\mu m$ | 氮化层疏松级别 |
|------|------------------------------------|------------------|---------|
| (a) | 0 | 18.5~19.0 | 4级 |
| (b) | 0.1 | 21.5~22.0 | 2级 |
| (c) | 0.3 | 29.0~29.5 | 1级 |
| (d) | 0.5 | 23.0~23.5 | 2级 |

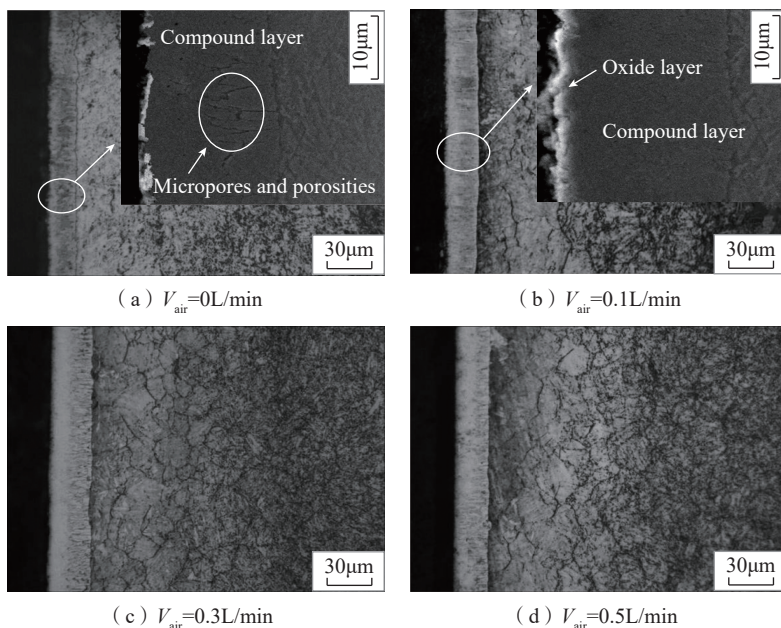


图1 离子氮氧共渗及离子渗氮处理后试样截面显微组织对比

Fig.1 Microstructure comparison between plasma oxynitriding and plasma nitriding samples

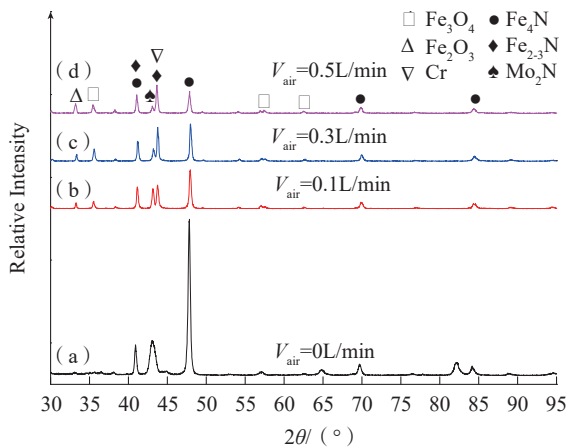


图2 42CrMo离子氮氧共渗与离子渗氮试样XRD对比

Fig.2 XRD comparison between plasma oxynitriding and plasma nitriding samples

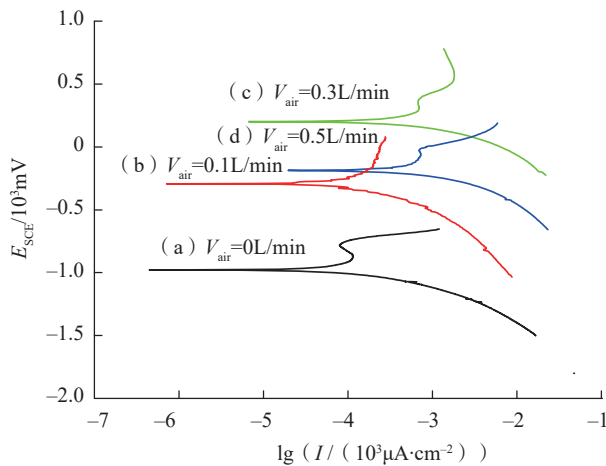


图3 离子氮氧共渗与离子渗氮试样电化学极化曲线对比

Fig.3 Electrochemical curve comparison between plasma oxynitriding and plasma nitriding samples

表3 与图3极化曲线对应拟合的电化学参数

Table 3 Electrochemical parameters corresponding to Fig. 3

| 工艺代码 | 空气添加量 $V_{air} / (L \cdot \text{min}^{-1})$ | 耐蚀性指标 | |
|------|---|------------------------------|---|
| | | 自腐蚀电位 E_{corr} / mV | 自腐蚀电流 $I_{corr} / (\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$ |
| (a) | 0 | -980 | 0.267 |
| (b) | 0.1 | -400 | 0.254 |
| (c) | 0.3 | 350 | 0.207 |
| (d) | 0.5 | -350 | 0.304 |

最低,经不同流量空气离子氮氧共渗处理后自腐蚀电位提高,自腐蚀电流降低,即耐蚀性得到不同程度的提高。另外,当空气流量为 0.3L/min 氮氧共渗时,其自腐蚀电位达到最高值 350mV,腐蚀电流达到最小值

0.207 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$,即此时获得的耐蚀性最佳,可能原因是该空气流量下离子氮氧共渗层中氧化物以 Fe_3O_4 为主,这一分析与图 2 中 XRD 结果吻合。

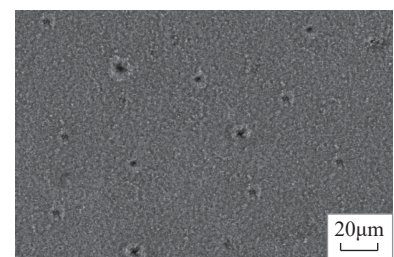
4 腐蚀形貌分析

为提供耐蚀性的可视性评价,对

电化学测试后样品进行了观察。图 4 给出了试样电化学测试后的表面腐蚀形貌。可见传统离子渗氮试样电化学测试后,表面出现了大量的点状腐蚀坑,如图 4 (a) 所示。空气流量 0.3L/min 离子氮氧共渗后,试样表面没有出现点蚀现象,如图 4 (b) 所示;空气流量 0.5L/min 离子氮氧共渗处理后试样虽然出现了点蚀,但腐蚀坑数量远少于传统离子渗氮试样,如图 4 (c) 所示,源于氮氧共渗后试样最表层形成了自腐蚀电位较低的耐蚀 Fe_3O_4 氧化膜^[15],具有较高的电化学稳定性,避免或减弱了腐蚀发生。

讨论

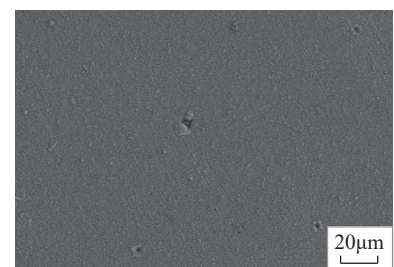
图 1~4 和表 2~3 表明,与传统离子渗氮相比,离子氮氧共渗不仅能提高渗速,还能获得性能更优的复合渗



(a) $V_{air} = 0\text{L}/\text{min}$



(b) $V_{air} = 0.3\text{L}/\text{min}$



(c) $V_{air} = 0.5\text{L}/\text{min}$

图4 电化学测试后试样表面腐蚀形貌
Fig.4 Corrosion image after electrochemical test

层。添加微量空气产生这种有益作用的可能原因如下:

(1) 当离子渗氮炉内同时通入氮气、氢气、空气后,混合气体通过溅射产生活性氮原子、氢原子及氧原子。几种活性原子中,氢与氧的亲合力最大,因此,氢气与氧优先结合,从而达到降低渗氮气氛中氢分压、提高氮势的作用,由此达到提高渗氮效率的效果^[17-19]。

(2) 活性氧原子可与基体中铁原子结合生成 Fe_3O_4 ,该氧化物极易被活性氢原子还原获得活性铁原子,活性氮原子易与还原获得的活性铁原子结合形成 Fe_xN 化合物。活性铁原子越多,不仅越有利于快速形成铁氮化合物,提高渗氮效率;同时形成的 Fe_xN 化合物颗粒越细小致密,由此改善渗层质量,避免或减弱氮化层中出现的疏松现象,使氮化疏松层得到改善。

(3) 研究结果还发现,空气流量为0.3L/min时获得最优效果。可能原因是:但当空气流量过低(0.1L/min)时,由于氧含量低,对提高渗氮气氛中氮势作用不明显,即氮氧共渗优势不能充分发挥。当空气流量过大(0.5L/min)时,由于添加空气过多,使渗氮炉内氧势增高,导致 Fe_3O_4 被进一步氧化成 Fe_2O_3 ^[20],且空气流量过大,将一定程度上降低渗氮炉内氮原子浓度,使氮氧共渗催渗效果减弱。

结论

(1) 在550°C-4h相同温度和条件条件下,与传统离子渗氮相比,离子氮氧共渗可提高42CrMo钢渗氮效率50%以上,并改善渗层质量,使氮化层疏松级别提高到1~2级,从而有效提高产品合格率、降低生产成本。

(2) 42CrMo钢离子氮氧共渗处理后最表层形成一薄层 Fe_3O_4 氧化膜,可显著提高渗层耐蚀性。

(3) 空气添加量影响离子氮氧共渗综合效果,0.3L/min为最佳空气流量。

参考文献

- [1] 武计强. 42CrMo离子渗氮后氧化及氮氧共渗研究[D]. 常州: 常州大学, 2015.
WU Jiqiang. Study on plasma post-oxidation after nitriding and plasma oxynitriding for AISI 4140 steel[D]. Changzhou: Changzhou University, 2015.
- [2] 武计强, 魏坤霞, 胡静. 42CrMo钢空气离子氮氧共渗研究[J]. 真空科学与技术学报, 2015, 35(10): 1259-1263.
WU Jiqiang, WEI Kunxia, HU Jing. Study on plasma oxynitriding for AISI 4140 steel[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2015, 35(10): 1259-1263.
- [3] 刘小林, 郑辉, 杨闽红. 38CrMoAl钢大模数齿轮深层离子渗氮工艺探讨[J]. 热处理, 2011, 26(6): 43-45.
LIU Xiaolin, ZHENG Hui, YANG Minhong. Deep ion nitriding of large module gear of 38CrMoAl steel[J]. Heat Treatment, 2011, 26(6): 43-45.
- [4] 刘沅东, 王成彪, 车延岗, 等. 离子轰击热处理技术对轴承钢摩擦学性能的影响[J]. 机械工程学报, 2011, 47(5): 126-133.
LIU Yuandong, WANG Chengbiao, CHE Yangang, et al. Tribological properties of 52100 steel treated by different plasma bombardment heat treatment method[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2011, 47(5): 126-133.
- [5] 王春光, 邓德伟, 刘丹, 等. 离心式压缩机齿轮的快速深层等离子渗氮[J]. 机械工程学报, 2010, 46(8): 56-61.
WANG Chunguang, DENG Dewei, LIU Dan, et al. Fast and deep case plasma nitriding of gear of centrifugal compressor[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2010, 46(8): 56-61.
- [6] LI W, YAN Q, XUE J. Analysis of a crankshaft fatigue failure[J]. Engineering Failure Analysis, 2015, 55: 139-147.
- [7] 李杨, 徐久军, 王亮. 42CrMo钢表面纳米化对离子渗氮的影响[J]. 中国表面工程, 2010, 23(3): 60-63.
LI Yang, XU Jiujun, WANG Liang. Plasma nitriding of 42CrMo steel with a nanostructured surface layer induced[J]. China Surface Engineering, 2010, 23(3): 60-63.
- [8] 金波. 加氧气体氮化中各因素对氮化的影响[J]. 热加工工艺, 2001(2): 58-60.
JIN bo. The effect of various factors on gas nitridation during nitriding with oxygen[J]. Hot Working Technology, 2001(2): 58-60.
- [9] LI J, YE X, WANG S, et al. A rapid D.C. plasma nitriding technology catalyzed by pre-oxidation for AISI4140 steel[J]. Materials Letters, 2014, 116: 199-202.
- [10] 杨月华, 冯德学. 离子氮化白亮层和渗层不合格的分析与解决[J]. 热处理技术与装备, 2014, 35(2): 43-46.
YANG Yuehua, FENG Dexue. Analysis

and solution of unqualification problem about nitride layer and nitriding depth[J]. Heat Treatment Technology and Equipment, 2014, 35(2): 43-45.

[11] 李景才, 孙斐, 王树凯, 等. 离子渗氮前预氧化催渗作用及机理研究[J]. 材料热处理学报, 2014, 35(7): 182-186.

LI Jingcai, SUN Fei, WANG Shukai, et al. Catalysis effect and mechanism of pre-oxidation on direct current plasma nitriding[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2014, 35(7): 182-186.

[12] WU J, LIU H, YE X, et al. Enhancement of corrosion resistance for plasma nitrided AISI 4140 steel by plain air plasma post-oxidizing[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 632: 397-401.

[13] YASAVOL N, MAHBOUBI F. The effect of duplex plasma nitriding-oxidizing treatment on the corrosion resistance of AISI 4130 steel[J]. Materials and Design, 2012, 38: 59-63.

[14] WANG S, CAI W, LI J, et al. A novel rapid D.C. plasma nitriding at low gas pressure for 304 austenitic stainless steel[J]. Materials Letters, 2013, 105: 47-49.

[15] BORGIOLI F. Influence of the treatment atmosphere on the characteristics of glow discharge treated sintered stainless steels[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 149: 192-197.

[16] LIU H, LI J, SUN F, et al. Characterization and effect of pre-oxidation on D.C. plasma nitriding for AISI4140 steel[J]. Vacuum, 2014, 109: 170-174.

[17] WU J, YE X, LI H, et al. A study of the influence of plasma post-oxidizing on the corrosion resistance[J]. Vacuum, 2015, 111: 110-113.

[18] 唐殿福, 张焕敏. 钢的化学热处理[M]. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 2009: 358-362.

TANG Dianfu, ZHANG Huanmin. The chemistry heat treatment treatment of steel[M]. Shenyang: Liaoning Science and Technology Publishing House, 2009: 358-362.

[19] 周潘兵, 周浪. 氧化层对渗氮动力学的影响[J]. 材料热处理学报, 2005, 26(4): 102-105.

ZHOU Panbing, ZHOU Lang. Effect of oxide layer on kinetics of nitridation[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2005, 26(4): 102-105.

[20] 黄希祐. 钢铁冶金原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1981: 54-56.

HUANG Xihu. The operating principle of ferrous metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1981: 54-56.

通讯作者: 胡静, 博士, 教授, 博士生导师, 从事金属材料表面改性研究, E-mail: jinghoo@126.com.

Comparative Study on Plasma Oxynitriding and Plasma Nitriding for 42CrMo Steel

MIAO Xiaoji¹, WU Jiqiang^{2,3}, MEI Wenchen², SUN Fei^{1,2}, XU Lei³, ZHANG Yulong³, HU Jing^{1,2}

(1. Department of Mechanical Engineering, Changzhou Institute of Industry Technology, Changzhou 213164, China;

2. National Demonstration Center for Experimental Materials Science and Engineering Education, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

3. Sinopec Oilfield Equipment Corporation, Wuhan 430223, China)

[ABSTRACT] In order to enhance the nitriding efficiency, 42CrMo steel was selected as the testing material. Plasma oxynitriding using different air flow in the same pulsed plasma nitriding system for 42CrMo steel was investigated innovatively, and compared with conventional plasma nitriding processing. The cross-sectional microstructures, phases, corrosion resistance were determined by optical microscopy, X-ray diffraction, microhardness tester and electrochemical workstations. The results show that plasma oxynitriding owns much higher efficiency compared with plasma nitriding, thus makes thicker compound layer under the same other conditions. Meanwhile, higher porosity of nitrided layer is obtained. Furthermore, corrosion resistance can be significantly improved due to chemically stable formation and compact Fe_3O_4 oxide in the compound layer during plasma oxynitriding process, and air flow of 0.3L/min offers the optimum performance for 42CrMo steel due to highest ratio of Fe_3O_4 to Fe_2O_3 . This research can provide a reference for improving the surface modification process of 42CrMo.

Keywords: Surface modification; Plasma nitriding; Plasma oxynitriding; Porosity of nitrided layer; Corrosion resistance; 42CrMo

(责编 知舟)

(上接第58页)

Numerical Simulation and Fatigue Experiment of 7075 Aluminum Alloy Joint Holes Processed by Compound Strengthening Technology

LIU Yuan¹, XUE Hongqian¹, JIN Hongrui¹, GAO Guoqiang²

(1. School of Mechanical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

2. AVIC Xi'an Aircraft Industry (Group) Co., Ltd., Xi'an 710089, China)

[ABSTRACT] In order to extend the fatigue life of 7075 aluminum alloy joints, the stress distribution around the hole processed by cold expansion was simulated by ABAQUS. The finite element model of ultrasonic peening was established according to the kinetics analysis of ultrasonic shot peening process. In order to get the stress distribution around hole processed by cold expansion combined with ultrasonic shot peening, the ultrasonic shot peening process around the entrance surface of cold expanded joint hole was numerically simulated. Finally, the very high cycle fatigue test was carried out to validate the numerical calculation. The results show that the compound strengthening process can improve the stress distribution of the joint, inhibit the crack initiation and propagation, so it can improve the fatigue strength of the joints significantly.

Keywords: Joints; Cold expansion process; Fatigue life; Ultrasonic fatigue; Ultrasonic shot peening

(责编 知舟)