• 材料改性 Material Propertiest •
DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2019.01.028

改善 M2 钢循环氮化时效工艺及提高耐蚀性的途径

葛志宏,邓 静
(重庆航天职业技术学院 机电工程系,重庆 400021)

摘 要:对 M2 钢进行循环氮化时效工艺研究,以改善 M2 钢的耐蚀性能。结果表明,超声喷丸预处理、滚压预处理,以及二次氧化处理,均能提高循环氮化时效处理 M2 钢的耐蚀性,二次氧化效果最为明显。耐蚀性的提高程度与工件最终表层氧化膜的完整性和致密性正相关。

关键词:循环氮化时效工艺;QPQ;耐蚀性;超声喷丸;滚压

中图分类号:TG156 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-8365(2019)01-0109-04

Improving the Cyclic Nitriding Aging Process and Corrosion Resistance of M2 Steel

GE Zhihong, DENG Jing
(Department of Electrical Engineering, Chongqing Aerospace Polytechnic, Chongqing 400021, China)

Abstract: The cyclic nitriding aging process was studied to improve the corrosion resistance of M2 steel. The results show that ultrasonic shot peening pretreatment, rolling pretreatment and secondary oxidation treatment can improve the corrosion resistance of M2 steel under cyclic nitriding aging treatment, and the secondary oxidation effect is the most obvious. The improvement of corrosion resistance is positively correlated with the integrity and compactness of the final surface oxidation film.

Key words: cyclic nitrided-aging process; QPQ; corrosion-resistant; USSP; rolling

QPQ 技术是在传统液体氮化技术发展起来的一种新型渗氮技术。其以渗层深度大、渗层硬度高、低脆性、微变形,以及工艺适应性强而广泛使用。该技术广泛应用于耐磨性、耐蚀性要求比较高的场合,目前已应用于石油、化工、汽车、机械加工等多个领域[1-4]。笔者前期在刀具 QPQ 强韧化、微变形工艺方面作了一定研究,提出了循环氮化时效工艺,并取得了较为良好的效果,但该工艺处理件在耐蚀性方面不及传统 QPQ 技术处理件。因此,有必要对该工艺进行技术改进,增强处理件的耐蚀性,从而拓宽其应用范围。

1 循环氮化时效处理工艺

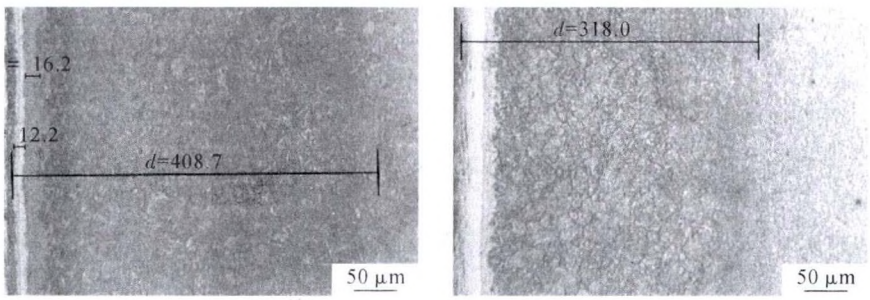
循环氮化时效工艺是通过 QPQ 技术改进而来,其提高了传统 QPQ 的渗氮深度、降低了氮化层的脆性。该工艺首先是通过基础试验测试渗氮白亮层出现的临界时间点,确定出每个循环渗氮时间,然后进行盐浴渗氮,再通过氧化时效,降低表层氮势,打通后续氮原子继续扩散的通道,接着抛去表层疏松层和附着物,为后续工序做好准备,最后将上述氮化—氧化时效—抛光作为一个循环,重复若干次,直至达到渗层要求。该工艺渗氮速度快、渗层深,脆性低,变形量小,有很大的应用前景。笔者以工艺 630 ℃氮化 1 h+420 ℃氧化 30 min+ 抛光,循环 3 次处理 M2 钢试验,其渗层深度达到 0.408 mm,较传统 QPQ 相同时间的深层深 0.1 mm 左右(如图 1 所示),脆性达到 1 级(国标脆性最低),变形量小于 0.008 mm(微变形),但耐蚀性略逊于传统 QPQ 工艺[5]。

2 耐蚀性增强方案

2.1 循环氮化时效+二次氧化处理工艺

循环氮化时效工艺达到所需渗层要求之后,在最后一道循环的抛光工序之后再安排一次氧化工序,称之为循环氮化时效 + 二次氧化处理,其工艺过

收稿日期:2018-08-31
基金项目:第五批重庆市高校优秀人才支持计划资助项目(渝教人发[2017]29 号)
作者简介:葛志宏(1979-),甘肃正宁人,硕士,副教授.研究方向:金属材料表面强化.电话:023-67607071,E-mail:gez2008@163.com



(a)循环氮化时效工艺 ×100　　(b)传统QPQ工艺 ×100

图 1 不同工艺下 M2 钢氮化层图片

Fig.1 Image of nitriding layer of M2 steel under different processes

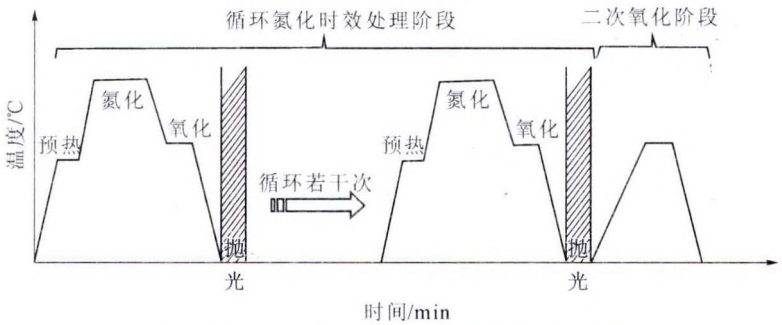


图 2 循环氮化时效+二次氧化处理工艺过程示意图

Fig.2 Schematic diagram of cyclic nitriding aging and secondary oxidation process

程如图 2 所示。该工艺的主要目的是提高氧化膜的完整性,从而提高渗氮件的耐蚀性。

2.2 超声喷丸预处理

超声喷丸预处理是指在循环氮化时效工艺之前,对工件表面进行超声喷丸处理。所谓超声喷丸,是指利用超声波为动力源,喷丸室中的弹丸或安装在震动头上的撞针高频撞击已被固定的工件表面,工件表面形成了强烈的塑性变形,从而生成了表面纳米晶[6]。在国际上,超声喷丸技术在航空航天工业,以及核电、火电等能源工业的零件上得到应用。据文献报道,超声喷丸可以增强工件表面活性和原子扩散通道,对渗氮有着促进作用[7]。综合考虑,本文在循环氮化时效工艺之前安排超声喷丸预处理,有以下功能:①清洗渗氮工件表面;②增强工件表面活性和扩散通道;③预制压应力系统;④预计提高耐蚀性能。

2.3 滚压预处理

滚压预处理是指在循环氮化时效工艺之前对工件表面进行滚压。滚压预处理是利用金属冷作硬化原理,使用滚压工具对工件表面像熨衣服一样,使工件表面材料发生塑性流动,形成冷作硬化的纤维组织和细晶组织,在提高表层硬度、耐磨性、耐蚀性和疲劳寿命的同时,降低表层的表面粗糙度。目前,由于技术的发展,产生了超声波滚压技术,也具有很好的应用前途。超声波滚压技术在保持传统滚压技术的优点之外,还具有以下优点:①可实现研磨功能;②可对超薄壁零件进行处理,提高精度,减小变形;③对细长杆件表面进行处理,精度高、变形小;④可在车床上完成,适应性强。

3 耐蚀性测试与分析

3.1 耐蚀性测试方案

采用 M2 钢作为实验材料,耐蚀性试验采用 10%的 HCl 水溶液作为腐蚀介质,浸泡待测试验来评定 3 种方案的耐蚀性。试样根据试验操作的简便性考虑,选择尺寸为 ϕ10 mm×10 mm 的圆柱,两端头用环氧树脂密封,只暴露圆柱面。每种方案采用 3 个并行试样,进行数据处理,同时准备单一循环氮化时效处理试样和未处理试样进行比对。采用单位面积上的质量变化量表征腐蚀速度,每 24 h 测试一组数据,总测试时间为 168 h。

3.2 试验工艺参数

循环氮化时效处理的工艺参数为:630 ℃氮化 1 h+420 ℃氧化 30 min,抛光。将以上过程循环 3 次,二次氧化温度 420 ℃,二次氧化时间 30 min。

超声喷丸预处理仪器参数:使用频率为 20 kHz,冲击头直径 3 mm,处理时间为 5 min。

滚压预处理在车床上完成。滚压工具头直径尺寸为 3 mm,车床主轴转速为 125 r/min,横向进给 0.02 mm,工作压力 490 N,处理次数 2 次(一个完整往复过程)。

3.3 测试结果与分析

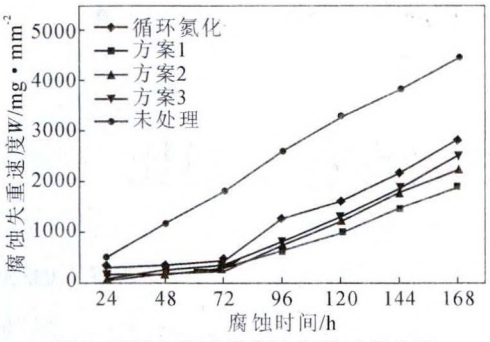


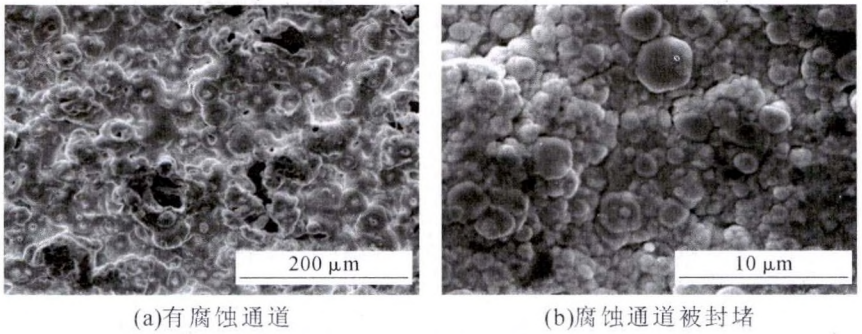
图 3 不同方案试样腐蚀失重速度曲线

Fig.3 Corrosion weight loss curves of samples with different schemes

将循环氮化时效+二次氧化处理工艺记为方案1，超声喷丸预处理+循环氮化时效工艺记为方案2，滚压预处理+循环氮化时效工艺记为方案3。采集每个时间点的试件腐蚀失重量，除去腐蚀总面积，算出单位面积失重量，最后根据所有测试点数据绘制的腐蚀失重速度曲线，如图3所示。可以看出，相对未处理试样而言，经其他方案处理过的试样，其耐蚀性都得到了显著提高；相对单一循环氮化时效处理而言，方案1、2、3都能在一定程度上进一步提高耐蚀性，其中方案1处理的效果最好，其次为方案2，最后为方案3。

罗德福等[8]认为，QPQ技术形成的氧化膜凸起部分容易形成拉应力，从而导致氧化膜开裂而失去保护作用，因此需要通过抛光工序抛掉凸起表面，再通过一道氧化工序，形成致密完整的氧化膜，从而提高耐蚀性。图4为方案1中表层氧化膜的形貌。可以看出，方案1前部分工艺为氮化-氧化-抛光循环，表层的氧化膜经过抛光后，氧化膜的完整性被破坏，腐蚀通道就会形成，耐蚀性不及传统QPQ工艺；而方案1后部分的二次氧化处理将被破坏的氧化膜重新生成，封堵了腐蚀通道。由于方案1中的抛光工序，二次产生的氧化膜凸起较小，拉应力比较小，氧化膜也不易开裂，从而耐性得到较大幅度提高。

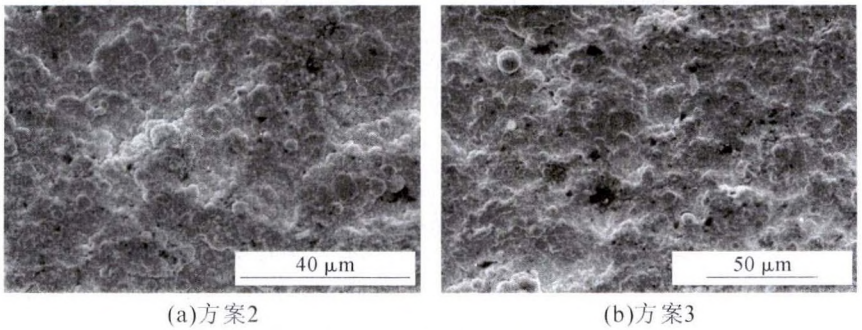
图5为不同方案表面氧化膜形貌。可以看出，方案2可提高抗蚀性的主要原因，是由于超声喷丸可以使工件表面形成纳米晶层。晶粒越细小，渗层组织越细密，生成的氧化层组织也越平整细密，氧化膜没有明显的凸起，且表面处于压应力状态，氧化膜在抛光时没有遭明显破坏，依然能保证其完整性，所以其耐腐蚀性相对单一循环氮化时效处理有所提高。但要注意的是，较大的弹丸或冲击头直径，以及喷丸时间过长，都会引起耐蚀性能下降。对于方案3，由于滚压也可以使得工件表面自纳米化，形成一层超细晶结构，表层结构的细化，以及表面的光整化，都能促进后续循环氮化时效氧化膜的完整性和致密性，提高了其耐蚀性。但由于滚压处理形成织构组织，会诱导产生一定的次生孔[9]，一定程度上削弱工件的耐蚀性。



(a)有腐蚀通道　　(b)腐蚀通道被封堵

图 4 方案 1 表层氧化膜形貌

Fig.4 Surface oxide film SEM images of the 1st plan



(a)方案2　　(b)方案3

图 5 表面氧化膜形貌

Fig.5 Surface oxide film SEM images

（下转第 115 页）

分为五个级别。GB 11346 标准给出了针孔(圆形)缺陷的分级图谱，缺陷分为八级，最大适用厚度 50 mm。CB/T 1226 标准与 ISO 9915 标准的评级要求较为类似，也是在参照 ASTM 标准图谱的基础上进行评级，根据铸件的工作状态将质量分为 A、B、C、D、E 五级，每个级别对应有按照图谱评级要求的具体级别，同时包含综合评级等内容。

综合上述分析，目前国内外铝合金铸件射线检测的质量分级均是建立在图谱对比的基础上，最大适用厚度在 50 mm 左右，且无论是权威性还是通用性，ASTM 的标准图谱影响最大。除此之外，ISO 9915 和 CB/T 1992 标准在参考标准图谱的基础上，结合实际应用设置了专门的评级要求，既保留了图谱对比法快速查询的特点又兼顾实际使用中综合评定的需求，保持了标准的灵活性和易用性。

4 结束语

国内外铝合金铸件射线检测标准各具特色，其中关于检测工艺和质量评定的要求并无太大差别，但 ASTM 标准对各类铸件的分类标准最为系统，制作的标准底片代表当前最高水平，值得借鉴。

(1)铝合金铸件的质量评定普遍采用图谱对比法，结合参考图谱和使用情况制定覆盖面更全的综合分级方法更有利于发挥标准的通用性。

(2)标准中关于数字射线检测技术的涉及较少，标准修订时应充分考虑技术进步带来的新要求，明确关键技术指标。

(3)随着数字化和自动化的发展，批量化铸件的检测和评定在未来可能会与生产线融合，基于缺陷自动识别技术的质量评级将会消除繁琐的比对计算过程，相关标准的规定也必然要相适应，更好地保证产品质量。

参考文献：

[1] ASTM E155-2015 铝铸件和镁铸件检验用参考射线底片[S].
[2] ASTM E505-2015 铝和镁压铸件检验用参考射线底片[S].
[3] ASTM E1030-2005 金属铸件射线检验方法标准.
[4] ASTM E94-2004 射线检验指南[S].
[5] EN 12681 铸造-射线检验[S].
[6] ISO 9915-1992 铝合金铸件射线检测[S].
[7] GB/T 9438-2013 铝合金铸件[S].
[8] GB 11346-1989 铝合金铸件 X 射线照相检验 针孔(圆形)分级[S].
[9] HB 963-2005 铝合金铸件规范[S].
[10] HB 5395-1988 铝合金铸件 X 射线照相检验长针孔分级标准[S].
[11] HB 5396-1988 铝合金铸件 X 射线照相检验海绵状疏松分级标准[S].
[12] HB 5397-1988 铝合金铸件 X 射线照相检验分散疏松分级标准[S].
[13] HB 6578-1992 铝、镁合金铸件检验用标准参考底片[S].
[14] CB/T 1226-1992 鱼雷用铝合金铸件 X 射线照相检测及质量分级[S].
[15] 万升云，章文显，刘仕远，等. 国内外铸件无损检验标准对比分析[J]. 铸造技术，2011，32(10)：1480-1482.
[16] 王广坤，王化龙，范春雷，等. X 射线 DR 技术在铝合金铸件检测中的应用[J]. 影像技术，2012(6)：47-55.

(上接第 111 页)

4 结论

在循环氮化时效处理工艺基础上进行技术改进，前期安排超声喷丸预处理、滚压预处理，或后续安排二次氧化处理，都能明显提高耐蚀性。耐蚀性的提高程度与工件最终表层氧化膜的完整性和致密性正相关，因此以后续安排二次氧化处理耐蚀性效果最佳。

参考文献：

[1] 包文强，罗德福，张磊. N80 钢油管 QPQ 处理后的力学性能[J]. 金属热处理，2016，41(5)：57-61.
[2] 杨文兵，张晖，何宜柱. 汽车零件表面改性的 QPQ 复合表面处理技术研究[J]. 润滑与密封，2009，34(9)：82-83.
[3] 李瑞卿，孔春花，王海平，等. 拖拉机制动器压盘 QPQ 技术的适应性分析[J]. 金属加工，2017(9)：38-40.
[4] 郭杰，刘利国，张盼盼，等. 改进的 QPQ 技术在高速钢刀具上的应用[J]. 工具技术，2014，48(2)：53-56.
[5] 葛志宏，邓静. 快速强韧氮化工艺对 M2 钢性能的影响[J]. 铸造技术，2014，35(12)：2868-2869.
[6] 李雪莉，李英，王福会，等. USSP 表面纳米化 Fe-20Cr 合金的腐蚀性能及机制研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报，2002，22(6)：326-329.
[7] 吴桐，张留艳，蒋俊杰，等. 超声喷丸对钢基体表面发黑膜耐蚀性的影响[J]. 表面技术，2018(3)：191-195.
[8] 罗德福，李远辉，吴少旭，等. QPQ 技术高抗蚀机理探讨[J]. 金属热处理，2005，30(6)：28-30.
[9] 郑锦华，吴 双，魏新煦，等. 研磨抛光表面微孔织构的形成[J]. 光学精密工程，2016，24(4)：788-795.