

不锈钢在甘油体系中等离子体电解渗碳层特性研究

薛文斌^{1,2}, 金 乾¹, 朱庆振¹, 吴晓玲^{1,2}

(1. 北京师范大学核科学与技术学院 射线束技术与材料改性教育部重点实验室, 北京 100875 2. 北京市辐射中心, 北京 100875)

摘要: 以甘油 + 20% 水溶液为电解液, 利用液相等离子体电解渗技术在 AISI304 不锈钢表面成功实现了快速渗碳。分析了渗碳层的组织结构, 并评估了渗碳层与 GCr15 钢球对磨时摩擦学行为。结果表明, 经过 3min/350V 等离子体电解渗处理, 渗碳层深度达到 85 μ m, 最大显微硬度达到 762 HV_{0.02}。干摩擦条件下, 渗碳层的磨损率比不锈钢基体降低了一个数量级。

关键词: 液相等离子体电解渗碳; 耐磨性; 不锈钢

DOI 10.3969/j.issn.1005-5053.2010.4.008

中图分类号: TG156.8

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2010)04-0038-05

气体渗碳、真空渗碳、离子渗碳以及碳氮共渗技术等经过几十年的发展, 已经成为很成熟的钢铁表面强化工艺, 在工业上被广泛地应用^[1]。但是传统的渗碳渗氮工艺主要缺点在于设备复杂、样品渗透时间长(几个小时)、处理温度高(渗碳温度 800~1100℃)、工件易变形、生产效率低等^[1]。液相等离子体电解渗碳渗氮技术的出现为解决这些问题提供了新的思路。将工件放入特定电解液中, 通过工件表面的气膜放电, 在几十秒到几分钟时间内即可获得高硬度、耐磨损、耐腐蚀的渗层, 是一项很有应用前景的新技术^[2-9]。目前对这项技术的相关研究较少, 对液相等离子体电解渗的渗透机理还不太清楚, 还处于工艺探索和实验数据积累阶段。

不锈钢耐腐蚀性能优异, 但硬度较低使其较容易磨损, 采用适当的表面处理工艺提高它的耐磨性具有很重要的应用价值。Nie 和 Yerokhin 等人^[10-12]采用直流电源研究了 AISI304 和 AISI316 不锈钢在尿素电解液中等离子体电解氮碳共渗工艺及其性能, 显示渗层具有很高的硬度和抗磨损性能, 并提高了它的耐蚀性, 但存在尿素在电解过程中很容易分解, 以及直流模式下电流密度很大, 使渗透过程难以控制等问题。

本研究在甘油电解液体系中, 尝试采用直流脉

冲电源对 AISI304 不锈钢进行了液相等离子体电解渗碳处理, 分析了渗碳层的组织和成分, 并测试了渗碳层的磨损性能。

1 实验材料和方法

把 1mm 厚的 AISI304 不锈钢板材切成 40mm × 5mm × 1mm 的薄片试样, 经打磨清洗后待用。其名义成分(质量分数 %): C ≤ 0.08, Ni 8.0~10.0, Cr 18.0~20.0, Mn ≤ 2.0, Si ≤ 1.0, S ≤ 0.03, P ≤ 0.035, 余量 Fe。电解液由三部分组成: 甘油、水和少量添加剂。甘油作为渗碳源, 加入 20% 的去离子水。采用自行研制的 40 kW 等离子体电解渗直流脉冲电源, 不锈钢电解槽作为阳极, 样品作为阴极。施加电压 280~400V, 放电时间 3min, 最后切断电源, 试样表面的气膜消失使试样迅速在电解液内淬火。

采用 X'Pert PRO MPD X 射线衍射仪(XRD)分析渗碳层相组成。对渗透样品切割镶样后用 10% 的王水浸蚀, 用 Hitachi S4800 扫描电镜(SEM)和电子能谱(EDS)观察样品的截面组织并分析渗碳层的成分。选择较厚的渗层, 用 HX-1 显微硬度计测量抛光的渗层横截面硬度分布, 载荷 20g。

将电解渗透处理样品与未处理的不锈钢基体表面打磨并抛光后, 粘在 ϕ 24mm × 6.8mm 的平台上。在室温条件下利用 SRV 球盘式摩擦磨损试验机对渗层和基体进行往复干摩擦磨损实验。摩擦副为 ϕ 10mm 的 GCr15 钢球, 并作为上试样。实验时试样

收稿日期: 2009-11-30 修订日期: 2010-02-09

基金项目: 北京市自然科学基金(2102018)

作者简介: 薛文斌(1968-), 男, 教授, 博士, 主要从事材料表面改性研究, (E-mail) xuwb@bnu.edu.cn

固定, 摩擦副相对试样做小振幅往复运动, 本实验的振幅为 1.5mm, 频率为 10Hz 法向负荷为 5N, 电脑自动记录摩擦系数随磨损时间的变化。本研究磨损率定义为单位负荷、单位摩擦距离下表面膜被磨掉体积, 使用 Talysurf-5P 型表面轮廓仪测量磨痕截面积, 从而计算出磨痕体积^[13]。另外, 使用扫描电镜观察典型磨痕的形貌。

2 实验结果和讨论

2.1 等离子电解渗碳层的组织结构

图 1 为不同放电电压下经过 3 min 电解渗碳处理后浸蚀样品的横截面组织图。280V 放电电压所获得的渗碳层厚度较薄, 只有 25 μ m (见图 1a), 但电压达到 400V 时样品表面出现明显的烧蚀层 (见图 1b), 因此在本实验条件下较合适的放电电压应该在 280~400V 之间。

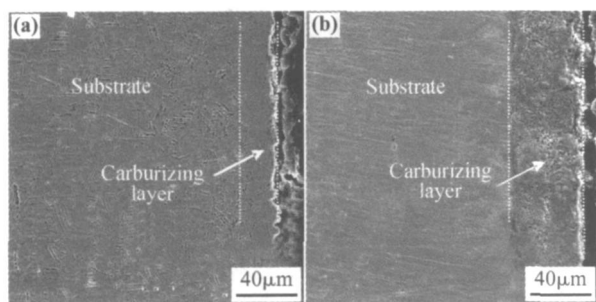


图 1 不锈钢表面渗碳层的截面组织
(a) 280V / 3min (b) 400V / 3min

Fig 1 Cross-sectional microstructure of carburizing layers
(a) 280V / 3min (b) 400V / 3min

经过 350V / 3min 电解渗碳处理后浸蚀样品的横截面组织和成分线分析如图 2 所示。渗碳层厚度达到 85 μ m, 渗层较为致密均匀。渗碳层中 Fe, Cr, N 的含量同基体差不多, 但碳元素线扫描显示, 在渗碳层与基体界面附近及样品表层出现两个明显的峰值, 说明这两个区域的碳元素含量比渗层其他区域高, 特别是外表层的碳元素含量相当高; 相应的, 基体金属元素 Fe, Cr, N 在渗层与基体界面附近有一定程度的下降, 而在渗层的外层明显降低。线扫描结果表明在本实验条件下不锈钢表面实现了碳元素的渗入。外表层碳含量高的区域对应样品表面几微米厚的疏松层, 这应该主要是由不锈钢基体金属的碳化物和氧化物组成。另外, 渗碳层与基体界面处碳的高含量可能是由于在设定时间内碳元素在向不锈钢基体渗入到一定深度时, 基体内部温度相

对于表面温度要低得多, 达不到碳元素继续渗入所需的温度, 因此造成碳元素在这一区域附近富聚。

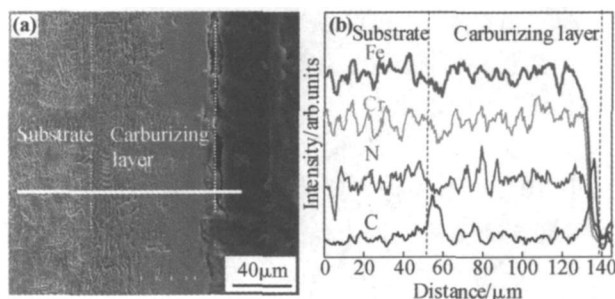


图 2 350V 放电 3min 不锈钢表面渗碳层的截面组织及成分分析 (a) SEM 截面图; (b) Fe, Cr, Ni, C 成分分布

Fig 2 Cross-sectional microstructure and composition analyses under 350V and 3min treatment (a) SEM micrograph (b) composition profiles of Fe, Cr, Ni and C elements

图 3 显示了 AISI304 不锈钢基体和 350V 放电 3min 渗碳层的 XRD 图谱。本工作所用的不锈钢板材由大量奥氏体 (γ 相) 和部分马氏体 (α' 相) 组成, 而等离子体电解渗碳层中固溶碳的奥氏体 (γ_c) 含量急剧增加。这是由于电解渗透过程中, 放电区分解的活性碳原子不断向不锈钢基体扩散, 形成过饱和碳的奥氏体 γ_c 。渗碳层中除 γ_c 外, 还含有少量马氏体以及 Cr 的碳化物相, 甚至包括少量的 FeO 相。

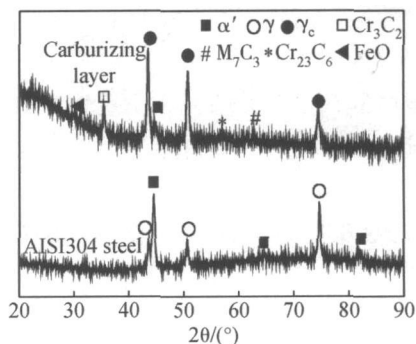


图 3 不锈钢基体和 350V 等离子体电解渗碳层的 XRD 图谱
Fig 3 XRD patterns of stainless steel and plasma electrolytic carburizing layer under 350V and 3min

2.2 渗碳层的显微硬度测定

对抛光的 350V 放电 3min 渗碳层截面进行显微硬度测量, 图 4 为渗碳样品的显微硬度分布图, 横轴为距样品表面的距离。图中显示渗碳层的最大硬度达到 762HV_{0.02}, 出现在距样品表面 17 μ m 处。越过最大硬度值后, 渗层的显微硬度随离表面距离的

增加逐渐下降直到不锈钢基体的硬度 220HV_{0.02}。根据显微硬度的变化可以确定硬化层厚度为 85μm, 这同图 2 中渗层显微组织显示的渗碳层厚度是一致的。由于渗碳层中出现含量很高的固溶碳奥氏体和弥散的碳化物, 使渗碳层中硬度比不锈钢基体高得多, 在较深的扩散层内, 随着碳固溶量的逐渐减少, 硬度值成缓慢降低的趋势。

图 5 为未浸蚀抛光样品渗碳层不同区域典型的压痕形貌图。在离表面 30μm 范围内, 压痕的大小明显小于离表面较深的渗碳层区域压痕, 这同图 4 硬度值相对应。图 5 还显示, 渗碳层致密性很好, 没有出现明显的裂纹等缺陷。

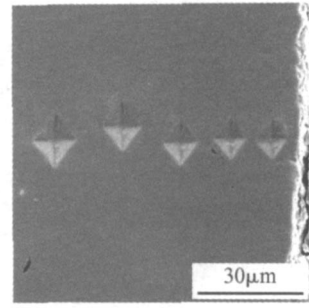


图 5 渗碳层的显微硬度压痕形貌图
Fig. 5 Morphology of typical microhardness indentations in carburizing layer

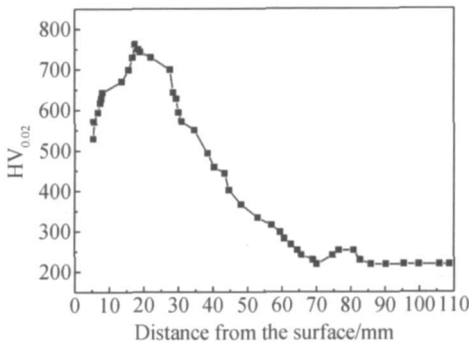


图 4 等离子体电解渗碳层的显微硬度分布 (350V /3m in)
Fig. 4 Microhardness profile along the depth of carburizing layer (350V /3m in)

2.3 不锈钢表面渗碳层的摩擦磨损性能

对 350V 放电 3m in 的渗碳层抛光后测试了它的摩擦学性能。图 6 为 5N 载荷下不锈钢基体和渗碳层同 GCr15 球对磨时的摩擦系数随时间变化曲线。渗碳层的摩擦系数略低于不锈钢基体。图 6 中的曲线显示, 5N 载荷下不锈钢基体的摩擦系数在初期磨合阶段达到最高值 1.0, 然后摩擦系数稍有降低, 最后稳定在 0.9 左右。而渗碳层的摩擦系数变化同不锈钢基体相似, 其最高值为 0.9, 经过 120s 磨损实验后摩擦系数最终维持在 0.8 左右。

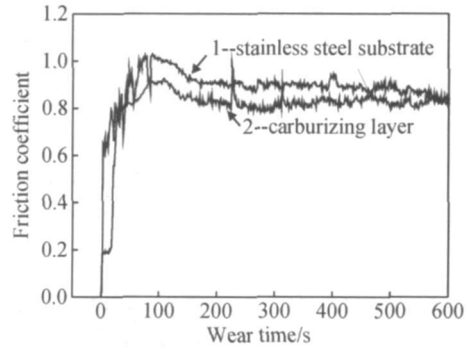


图 6 不锈钢基体和渗碳层同 GCr15 钢球对磨时摩擦系数随时间变化曲线

Fig. 6 Dependence of friction coefficients on wear time for stainless steel and carburizing layer against GCr15 bear steel ball

图 7 为载荷 5N 时不锈钢基体和渗碳层与 GCr15 钢球对磨的磨痕形貌。图 7a 所示, 不锈钢基体呈现严重的擦伤, 其磨损方式主要是犁削与磨粒磨损, 磨痕较深, 而图 7b 中渗碳层的磨痕很浅, 以粘着磨损为主, 磨痕边缘有大量的堆积物。GCr15 在与渗碳层的对磨过程中, 由于渗层硬度较高, GCr15 球出现明显的磨损, 磨屑大部分堆积在磨痕边缘, 少部分 GCr15 磨屑转移到渗层表面, 起到了隔离和润滑作用。这些显示出渗碳层很好地提高了基体的耐磨损性能。

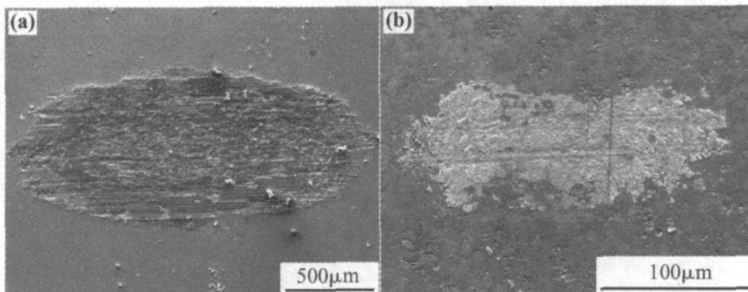


图 7 在 5N 载荷下不锈钢基体和渗碳层的磨痕形貌 (a) 不锈钢基体; (b) 渗碳层

Fig. 7 Morphology of wear scar under 5 N load for stainless steel substrate (a) and carburizing layer (b)

图 8 为 5N 载荷下渗碳层和不锈钢基体与 GCr15 球分别对磨 600s 后磨痕截面轮廓图。在相同实验条件下, 渗碳层的磨痕深度与磨痕截面积都要远小于不锈钢基体。

根据图 8 提取的磨痕数据计算出渗碳层和不锈钢基体的磨损率如表 1 所示。5N 载荷下, 相同的磨损时间, 渗碳层的磨痕深度约是不锈钢基体的 1/5, 磨痕面积约是基体的 1/13, 渗碳层与基体的磨损速率分别为 $4.245 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ 与 $5.563 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$, 磨损速率也约为基体的 1/13, 因此 AISI304 不锈钢经过液相等离子体电解渗碳处理后耐磨性提高了一个数量级。

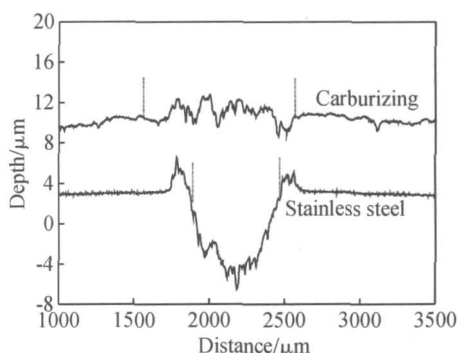


图 8 在 5N 载荷下渗碳层和不锈钢基体与 GCr15 球分别对磨的磨痕截面轮廓图

Fig 8 The cross-sectional profiles of wear tracks of carburizing layer and stainless steel substrate under 5N load

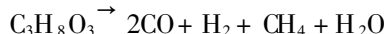
表 1 渗碳层 (350V/3min) 和不锈钢基体与 GCr15 球对磨的磨损数据

Table 1 Wear data of carburizing and stainless steel substrate against GCr15 bear ball

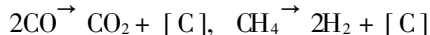
	Wear time/s	Load/N	Wear track	Wear track	Wear rate/
			depth/ μm	area/ μm^2	$\text{mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$
304 stainless steel	600	5	9.701	3337.942	5.563×10^{-5}
Carburizing layer	600	5	2.003	254.713	4.245×10^{-6}

3 讨论

在液相等离子体电解渗碳过程中, 工件作为阴极, 不锈钢电解槽作为阳极。随着施加电压的升高, 反应产生大量的气体及样品加热产生的蒸汽, 形成了使电解液和电极表面分离的气体隔离层。达到击穿电压后, 气体层发生火花放电, 进而形成 3~5 mm 厚的稳定弧光放电层。试样周围形成稳定连续的含渗透元素碳的等离子体区, 把试样和电解液完全隔离开。甘油作为渗碳源被气化解, 发生如下反应:



然后 CO 和 CH₄ 气体在放电区进一步分解,



产生的等离子体中含有大量碳活性原子或离子, 在高电场、流体动力等作用下, 轰击试样表面, 产生晶体缺陷, 并在局部高温高压、高浓度的作用下向金属内部快速扩散。同时, 等离子体放电产生的热量使样品表层温度达到几百度高温^[2], 使碳的扩散系数大幅度提高, 渗入速率加快, 渗碳过程几分钟之内即可完成。切断电源后样品表面气膜消失, 样品发生淬火过程。由于碳原子的大量渗入, 使奥氏体相稳定化, 并降低了马氏体相变点温度。因此渗碳层主要由固溶碳的奥氏体组成, 同时还含有一些马氏体和碳化物。

等离子体电解渗碳过程中, 通过调节电压控制放电剧烈程度, 进而间接控制工件表面的温度及渗入速度。另外, 不锈钢表面钝化膜往往阻碍渗透原子的扩散, 因此对于常见的气体渗碳和离子渗碳, 需要对不锈钢进行预处理去掉钝化膜。但等离子体电解渗碳过程中在弧光放电区离子强烈轰击作用下, 不锈钢表面钝化膜将被自动去除, 因此对于等离子体电解渗碳工艺, 不锈钢不需要去除钝化膜的预处理。

综合以上分析可知, 不锈钢基体经过等离子体电解渗碳处理后耐磨性能得到明显提高, 这主要是因为渗层中形成固溶碳的奥氏体, 而且铁铬碳化物分布在渗层中, 起到了弥散强化作用。这些都提高了渗碳层的硬度, 并使渗碳层具有良好的抗磨损性能。另外, 渗碳层硬度分布显示 (见图 4), 渗碳层内层硬度梯度较为平缓, 硬度从最高值逐渐过渡到不锈钢基体, 提高了渗碳层的韧性和承载能力。

4 结论

(1) 甘油 + 20% 水溶液体系下采用直流脉冲电源实现了等离子体电解快速渗碳, 在 AISI304 不锈钢表面获得了较厚的渗碳层。渗碳层含有大量固溶碳的奥氏体和少量马氏体、碳化物。渗碳层最大显微硬度达到 762HV_{0.05}, 是不锈钢基体的 3 倍多。渗碳层的硬度分布比较平缓, 提高了渗层的韧性。

(2)同 GCr15钢球干摩擦条件下, 渗碳层的摩擦系数仅比不锈钢基体略微降低, 但最小磨损率为 $4.245 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$, 磨损率比不锈钢基体降低了一个数量级, 等离子体电解快速渗碳是提高不锈钢耐磨性的有效方法。

参考文献:

- [1] 郇振声, 杨明安. 现代表面工程技术 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2007: 252-370
- [2] 聂学渊. 快速表面改性技术研究 [J]. 金属热处理, 1997, 22(3): 19-22
- [3] NIE X, HAO Q, WEI J. A novel modification technique for metal surface [J]. J Wuhan Univ Technol 1996, 11: 28-35
- [4] LUK S F, LEUNG T P, MU W S, *et al*. Development of electrolytic heat-treatment in aqueous solution [J]. J Mater Process Technol 1998, 84: 189-192
- [5] TARAKCIM, KORKMAZ K, GENCER Y, *et al*. Plasma electrolytic surface carburizing and hardening of pure iron [J]. Surf Coat Technol 2005, 199: 205-212
- [6] 田占军, 李杰, 沈德久, 等. 液相等离子体电解渗碳、渗氮及其碳氮共渗技术 [J]. 电镀与涂饰, 2006, 25(2): 53-55
- [7] 李杰, 沈德久, 王玉林, 等. 液相等离子体电解碳氮共渗

- 形成条件的初步探索 [J]. 中国表面工程, 2005, 18(4): 31-33
- [8] 潘红梅, 何翔. 等离子体快速渗氮技术的实现 [J]. 中南民族大学学报, 2007, 26(2): 65-68
- [9] NIE X, WANG L, YAO Z C, *et al*. Sliding wear behaviour of electrolytic plasma nitrided cast iron and steel [J]. Surf Coat Technol 2005, 200: 1745-1750
- [10] NIE X, TSOTSOS C, WILSON A, *et al*. Characteristics of a plasma electrolytic nitrocarburising treatment for stainless steels [J]. Surf Coat Technol 2001, 139: 135-142
- [11] TSOTSOS C, YEROKHINA L, WILSON A D, *et al*. Tribological evaluation of AISI 304 stainless steel duplex treated by plasma electrolytic nitrocarburising and diamond-like carbon coating [J]. Wear 2002, 253: 986-993
- [12] YEROKHINA L, LEYLAND A, TSOTSOS C, *et al*. Duplex surface treatments combining plasma electrolytic nitrocarburising and plasma-immersion ion-assisted deposition [J]. Surf Coat Technol 2001, 142-144: 1129-1136
- [13] XUE W, DU J, WU X, *et al*. Tribological behavior of microarc oxidation coatings on aluminum alloy [J]. ISIJ Int 2006, 46: 287-291

Characterization of Plasma Electrolytic Carburized Stainless Steel in Glycerin Aqueous Solution

XUE Wen-bin^{1,2}, JIN Qian¹, ZHU Qing-zhen¹, WU Xiao-ling^{1,2}

(1. Key Laboratory for Beam Technology and Materials Modification of Ministry of Education College of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing 100875, China; 2. Beijing Radiation Center, Beijing 100875, China)

Abstract Rapid carburization on AISI 304 stainless steel was achieved by plasma electrolytic technique in glycerin + 20% water solution. The microstructure of carburizing layer was analyzed and its tribological behaviors against GCr15 bearing steel ball under dry friction were evaluated using a SRV ball-on-disc friction tester. The results show that after 3 min and 350 V plasma electrolytic carburizing, the depth of carburizing layer is up to 85 μm and its maximum microhardness is 762 HV_{0.02}. Under dry friction, the wear rate of carburizing layer against GCr15 bearing steel ball decreased about one order of magnitude compared to untreated AISI304 substrate.

Key words plasma electrolytic carburizing; wear resistance; stainless steel