doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2014.02.015

9310 渗碳钢强流脉冲电子束表面钛合金化处理 的结构与性能 *

吴春雷^{1,2a},罗 甸^{2a},马廷涛^{2a},马欣新^{2b},孙志国³

(1. 牡丹江师范学院 理学院,黑龙江 牡丹江 157012; 2. 哈尔滨工业大学 a. 材料科学与工程学院, b. 先进焊接与连接国家重点实验室,哈尔滨 150001; 3. 沈阳造币厂,沈阳 110042)

摘 要:为进一步提高 SAE9310 钢表面渗碳层的耐磨性和耐蚀性,采用强流脉冲电子束(HCPEB)技术在 不同的能量密度下对 SAE9310 渗碳钢进行表面钛合金化处理。并通过扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、显 微硬度计、摩擦磨损试验及电化学试验等研究了钛合金化试样的表面及截面形貌、相组成及性能等。结果表 明:强流脉冲电子束辐照后钛以合金元素形式固溶于基体中,重熔层奥氏体含量增加。钛合金化层腐蚀电位 由未处理时的-0.577 V 提高至-0.539 V,自腐蚀电流密度降至 2×10⁻⁷ A/cm²,较未处理试样低1 个数量 级。合金化处理后样品表面显微硬度与原始样品接近,硬度约为 780 HV_{0.25},但干摩擦因数由 0.8 降至0.15, 磨损率降低接近 3 倍。电子束表面钛合金化处理可以提高 9310 钢渗碳层的耐磨性和耐蚀性。

关键词: SAE9310 渗碳钢; 强流脉冲电子束; 辐照; 钛合金化

中图分类号: TG174.4 文献标志码: A 文章编号: 1007-9289(2014)02-0088-07

Microstructure and Properties of Ti Alloying Surface on 9310 Carburizing Steel by High Current Pulsed Electron Beam

WU Chun-lei^{1,2a}, LUO Dian^{2a}, MA Ting-tao^{2a}, MA Xin-xin^{2b}, SUN Zhi-guo³

(1. College of Science, Mudanjiang Normal University, Mudanjiang 157012, Heilongjiang; 2a. College of Materials Science and Engineering, 2b. State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001; 3. Shenyang Mint, Shenyang 110042)

Abstract: High current pulsed electron beam (HCPEB) treatment with various energy densities has been used to alloy Ti on the surface of SAE9310 carburizing steel to improve the wear resistance and corrosion resistance. The surface and section morphology, phase composition and performance were studied by scanning electron microscopy, X-ray diffraction instruments, micro-hardness tester, frictional wear test and electrochemical experiments, respectively. After HCPEB alloying treatment, Ti solutionized in the remelting layer, while the austenite increased. Compared with the untreated samples, the corrosion potential rose from -0.577 V to -0.539 V, the corrosion current density dropped to 2×10^{-7} A/cm² by one order of magnitude. The hardness of the sample was almost unchanged after alloying, hardness is about 780 HV_{0.25}, however, the friction coefficient was reduced from 0.8 to 0.15 and wear rate was reduced 3 times. All the results above show that Ti alloying by HCPEB on the surface of SAE9310 carburizing steel improved its friction resistance and corrosion resistance.

Key words: SAE9310 carburizing steel; high current pulsed electron beam (HCPEB); irradiation treatment; Ti alloying

网络出版日期: 2014-03-10 14:47; 网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20140310.1447.004.html 引文格式: 吴春雷,罗甸,马廷涛,等.9310 渗碳钢强流脉冲电子束表面钛合金化处理的结构与性能 [J].中国表面工程,2014,27 (2):88-94.

收稿日期:2013-10-09; 修回日期:2014-01-14; 基金项目: * 国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2013CB632305) 作者简介:吴春雷(1981-),女(汉),黑龙江牡丹江人,副教授,硕士;研究方向:材料表面工程

0 引 言

SAE9310 钢具有强度高、韧性好、高淬透性 等优点,是国内外广泛使用的一种低成本且具有 优异综合性能的高强度渗碳钢,多用于制造截面 尺寸较大且承受重载荷的渗碳传动构件,如航空 发动机齿轮、齿轮轴等。随着装备技术的发展, 轴承、齿轮等关键传动件服役的工况越来越复杂 和苛刻,对其表面性能要求也从单一的高硬度向 高耐蚀、低干摩擦因数、高的表面疲劳寿命等多 性能指标综合发展。耐蚀性高不但有利于装备 日常维护和存放,而且对于在腐蚀性环境服役的 装备寿命提高具有重要意义;低的干摩擦因数可 以有效延长摩擦副在发生故障断油时的运转时 间,提高装备的生存能力;而高表面疲劳抗力可 以抑制表面疲劳点蚀和表面微裂纹的萌生和扩 展,提高关键运动部件的服役寿命。

大面积强流脉冲电子束是 20 世纪 80 年代发 展起来的新型高能量密度束源,电子脉冲时间为 几微秒,电流达 30~100 kA, 束流面积达 50~ 80 cm^{2[1]}。相对于传统激光束和连续电子束等高 能束源表面处理技术,其具有热影响区小(< 1 μm)、无搭接现象、表面质量高、效率高等特点。 通过表面高达 10⁴ K/s 超快熔融和冷凝效应及冲 击波的作用可以在表层获得纳米级超细晶和深 达几百微米的冲击波形变强化层^[2-4]。40Cr^[5]、 2Cr13^[6]、YG8 硬质合金^[7]、镁合金^[8]和纯钛^[9]等 材料经过强流脉冲电子束辐照后其硬度、耐磨和 耐蚀等性能均有不同程度提高,表明强流脉冲电 子束是一种广泛适用的材料表面强化技术。将 脉冲电子束作为热源进行表面合金化的研究也 逐渐引起研究人员的重视[10-12]。在合金钢中,钛 是一种能有效提高钢综合性能的合金化元 素[13-14]。同时脉冲电子束辐照的表面经瞬间重 熔和凝固,可以有效弥合钢渗碳表面由于磨削产 生的微裂纹^[15]。因此,可以预见采用强流脉冲电 子束装置对 SAE9310 渗碳钢进行表面钛合金化 处理可以提高其表面摩擦磨损、耐蚀和疲劳等性 能,获得综合性能优异的表面改性层。

1 材料与方法

选用经渗碳处理后的 SAE9310 合金钢作为 基体改性材料,渗碳层深度 1 mm。化学成分(质 量分数,%)如下:3.0~3.5 Ni,1.0~1.4 Cr, 0.08~0.13 C,0.4~0.7 Mn。表面显微硬度为 840 HV。将试样加工成 ϕ 30 mm×5 mm 的片 状,表面经砂纸打磨后进行机械抛光。试验前将 试样放入丙酮中超声清洗 3 次,每次 10 min。

首先利用磁控溅射法在样品表面沉积一层 厚 1 μ m 的钛层,后用 RITM-2M 型强流脉冲电 子束装置进行辐照处理,试验参数:脉宽 2.5 μ s, 能量密度分别为 3 J/cm² 和 6 J/cm²,辐照次数为 30 次,每次辐照时间间隔 10 s。

用附带能谱(EDS)的 Qauta200F 型场发射 扫描电镜(美国 FEI 公司)对样品表面及截面形 貌进行观察。用 X-pert 型 X 射线衍射仪(帕纳 克公司)对钛合金化前后样品表面进行相组成分 析,Cu 靶作为 X 射线产生源,掠射角为5°。采用 Nano Indenter XP 型纳米压痕仪(美国 MTS 公 司)对样品表面纳米硬度进行测试,每个试样取 6 个测试点,平均硬度值作为最终硬度。

利用 M273 型恒电位仪(美国 PerkinElmer 公司)测试试样的极化曲线。采用三电极体系进 行测试,试样为工作电极;饱和甘汞电极为参比 电极;石墨棒为辅助电极,电解质为质量分数 3.5%的 NaCl 溶液。

干摩擦试验在球-盘式摩擦磨损试验机上进 行,试验环境为常温大气条件,对磨件为 ϕ 6.3 mm 的 Si₃N₄ 陶瓷球,摩擦条件为转速 150 r/min,转数 10 000 转,载荷 9.8 N。

2 结果与讨论

2.1 组织与成分

2.1.1 涂层形貌

图 1 为 SAE9310 钢表面利用磁控溅射法沉积 钛层后,再经能量密度分别为 3 J/cm² 和 6 J/cm² 辐照 30 次后合金化层的表面和截面形貌,及截 面成分线扫描结果。辐照能量密度由 3 J/cm² 提 高到 6 J/cm² 后,合金化层的厚度由 3 µm 增加至 6 µm。研究表明,电子束合金化过程主要是依靠 镀层与基体元素在液态环境下相互之间扩散完 成,因此合金化元素浓度分布为表面高,内部低, 文中 Ti 元素浓度分布也表现出相同规律。当辐 照能量密度为 3 J/cm² 时,通过表面和截面形貌 均可观察到微裂纹存在,这些微裂纹对材料的疲 劳性能和耐蚀性都有不利的影响;当辐照能量密 度达 6 J/cm² 时,合金化层中微裂纹消失,有利于 改性层性能提高。



(c) 3 J/cm², surface

(d) 6 J/cm², cross section



Fig. 1 Morphologies and composition depth profile of specimens with different energy density

2.1.2 涂层成分与结构

图 2 为 SAE9310 渗碳钢及钛合金化处理后 样品的 XRD 图谱。未经辐照的原始样品和经能 量密度为 3 J/cm² 的钛合金化处理样品表面主要 以马氏体为主,而经能量密度为 6 J/cm² 的钛合 金化处理后,样品表面出现了奥氏体(200)的衍 射峰。辐照处理后的样品完全不存在纯钛的衍 射峰,这表明钛主要以合金化元素形式存在。

文献[16-17]研究表明,在合金钢中重熔层里 的奥氏体以胞状组织存在。重熔层凝固形成奥 氏体的过程中,由相图可知,当合金元素在固-液 分配系数 k<1时,在奥氏体生长过程中合金元 素将被排入液相中,这种合金元素富集会抑制奥 氏体长大,同时由于重熔层冷却速度极快,熔池 处于深度过冷,形核率极高。这两个因素共同作 用,形成了晶粒尺寸约为100 nm 的胞状奥氏体 组织。由于胞状奥氏体晶粒尺寸小,冷却过程中 马氏体相变受到抑制,胞状奥氏体残留下来。由 此可见重熔层中胞状残余奥氏体形成的前提是



图 2 钛合金化前后样品表层相结构的 X 射线衍射图谱 Fig. 2 XRD patterns of surface phase composition specimens before and after Ti alloying by HCPEB

基体中含有较高的合金元素含量。重熔层中残 余奥氏体含量随辐照次数和能量的增加而增加。 这是由于在合金钢中,合金元素主要以碳化物形 态存在,随着辐照次数增加,碳化物逐渐溶解,合 金元素以碳化物为中心向基体扩散,基体中合金 元素含量高的区域变大,胞状奥氏体组织数量增加。增加辐照能量密度能促进合金元素的扩散, 其效果等同于增加辐照次数。

当辐照能量为 3 J/cm² 时,由于表层钛元素 扩散距离有限,只有少部分区域钛元素含量高, 残余奥氏体含量少,无法用 X 射线衍射检测到; 当辐照能量增加到 6 J/cm² 时,钛元素在重熔层 中扩散较充分,导致胞状残余奥氏体含量增加, 结果与文献[16-17]一致。

2.2 电化学特性

图 3 为钛合金化处理前后样品在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线。可见,原始试样的自腐蚀电位 为-0.577 V,自腐蚀电流密度为 8×10^{-6} A/cm²; 经能量密度为 3 J/cm² 的电子束钛合金化处理 后,自腐蚀电位升高至-0.539 V,自腐蚀电流密 度降低了一个数量级约 2×10^{-7} A/cm²;电子束 能量密度增加至 6 J/cm² 后,自腐蚀电位变为 -0.561 V,自腐蚀电流密度约为 3×10^{-7} A/cm²。 钛合金化后耐腐蚀性能提高的原因可以归为两 点:①电子束辐照后表面碳化物的溶解使阴极的 数量减少;②具有优良耐腐蚀性能的钛元素固溶 于基体。钛属于易钝化的元素,钛合金化后使样



(a) Untreated specimen

品表面在 3.5%NaCl 溶液中形成一层钝态的 TiO₂ 膜,因此样品耐腐蚀性提高。

图 4(a)(b)分别为经电化学测试后未处理和 经能量密度为 6 J/cm² 电子束辐照试样的腐蚀 形貌。未处理试样在整个表面均发生了腐蚀, 而经电子束辐照处理的试样仅发生了局部腐 蚀,表明经电子束辐照后试样的耐蚀性得到大 幅提高,与极化曲线结果一致。



图 3 钛合金化前后样品的极化曲线 Fig. 3 Polarization curves specimens before and after Ti alloying by HCPEB



(b) HCPBE irradiation of 6 J/cm²

图 4 试样电子束处理前后电化学腐蚀形貌 Fig. 4 Corrosion morphologies of specimens before and after HCPEB treatment

2.3 显微硬度

图 5 为原始样品、经能量密度分别为 3 J/cm² 和 6 J/cm² 电子束辐照后试样表面维氏硬度和纳 米硬度值,两种硬度变化趋势一致。相对于未处理 试样,3 J/cm² 辐照后试样硬度变化不大,6 J/cm² 辐照后试样硬度略有下降。对于淬火后的合金钢, 决定其电子束辐照后硬度变化规律的组织因素有: ① 钢表面重熔层晶粒细化,这是能提高重熔层强 度的因素,② 但是经过辐照后重熔层的碳化物溶 解,残余奥氏体含量增加,又会降低重熔层硬度。 在以上两种竞争机制的影响下,使 3 J/cm² 的能 量密度钛合金化处理的样品硬度变化不明显;而



经 6 J/cm² 的能量密度钛合金化处理的样品中的 奥氏体含量较大,硬度略低于未辐照试样。

图 5 电子束合金化处理前后样品硬度 Fig. 5 Specimens hardness before and after HCPEB alloying

2.4 摩擦磨损性能

2.4.1 摩擦因数和磨损量

图 6(a)为原始 9310 渗碳钢及经钛合金化处

理后样品与 Si₃ N₄ 球对磨时摩擦因数随循环周次 的变化。原始样品的摩擦因数在 0.8 左右;经能 量密度为 3 J/cm² 电子束处理的样品在试验初期 摩擦因数在 0.6 左右,之后开始小幅上升至 0.7 左右;经能量密度 6 J/cm² 电子束处理的样品,在 前 2 000 周期内摩擦因数在 0.15 左右,之后开始 急剧上升至 0.7 左右。经过钛合金化处理的样 品,干摩擦因数降低,以辐照能量密度为 6 J/cm² 处理后试样干摩擦因数最低。图 6(b)为 9310 钢 电子束辐照前后磨损率变化,未处理试样的磨损 率为 0.7×10⁻⁹ mm³/Nm,经 3 J/cm² 和 6 J/cm² 电子束辐照后磨损率降至 0.25×10⁻⁹ mm³/Nm, 耐磨性提高接近 3 倍。

对材料干摩擦行为的研究表明:材料的干摩 擦因数由摩擦条件(摩擦速度、载荷)和材料表面 特性(如:表面粗糙度、表面成分、材料硬度、氧化 膜性质等)决定。在文中摩擦条件是一致的,因 此材料表面特性的改变是导致合金化层摩擦因 数和磨损率降低的原因。





2.4.2 磨痕形貌

材料在干摩擦过程中如果生成具有自润滑性 能的氧化膜可以大幅降低材料的摩擦因数和磨损 率。图7对比了未处理试样和电子束合金化试样 干摩擦产生氧化膜的差异。其中,图7(a)~(c)分 别为未处理试样磨痕形貌、氧化膜(A区)和新鲜表 面(B区)的能谱结果;图7(d)~(f)为经过3J/cm² 能量密度辐照后试样磨痕形貌、氧化膜(A区)和 新鲜表面(B区)的能谱结果。磨痕中的B区为 氧化膜剥落后暴露出的新鲜表面,其氧含量很 低。由图 7 可知,相对于未处理试样,经电子束辐 照后试样摩擦产生的氧化膜中硅含量很高,主要成 分为氧化硅,表明钛的存在使对磨球 Si₃N₄ 中的硅 更容易转移到 9310 钢表面,在摩擦过程中形成氧 化硅。根据试验结果可以推断,氧化硅是导致钛合 金化试样干摩擦因数和磨损率降低的原因。

材料经过电子束辐照后由于火山坑效应,表 面粗糙度增加,9310 钢经 3 J/cm² 和 6 J/cm² 电 子束辐照后表面合金化层的粗糙度为 Ra 0.6 μm 和 Ra 0.3 μm,较原始粗糙度 Ra 0.04 μm 有大幅 增加。而材料摩擦因数随粗糙度增加而增加,这 是经6J/cm²电子束辐照后试样摩擦因数低于 3J/cm²处理试样的原因之一。

在干摩擦过程中,氧化膜处于剥落和生成的 动态平衡,也就是说,在摩擦过程中表面氧化膜 覆盖的面积基本不变。图 8 分别给出了辐照能 量密度为 3 J/cm² 和 6 J/cm² 试样磨痕宏观形 貌,其中 6 J/cm² 试样磨痕中黑色氧化膜所占的 面积要远大于 3 J/cm² 试样。由前面分析可知, 对于钛合金化试样,其氧化膜有利于干摩擦因数降 低,因此 6 J/cm² 试样的干摩擦因数仅为 0.15,远 低于 3 J/cm² 试样。



图 7 未处理和电子束合金化处理试样磨痕形貌和氧化膜成分

Fig. 7 Morphologies and composition of the oxide film in wear track of untreated (a,b,c) and HCPEB (d,e,f) alloying specimens



(a) 3 J /cm²

(b) 6 J/cm²



经 6 J/cm² 电子束辐照的试样氧化膜面积远 大于 3 J/cm² 电子束辐照试样的原因与两种能量 密度下形成的合金化层的粗糙度不同有关。当 材料表面粗糙度高时,对磨材料表面实际接触面 积小,因此生成的氧化膜面积小。同时实际接触 面积小,使接触应力很大,形成的氧化膜容易脱 落,也会使在对磨面上起到润滑作用的氧化膜 减少。

3 结 论

(1)采用强流脉冲电子束辐照 9310 钢表面 镀钛层,实现了钢的表面钛合金化。随着辐照能 量增加,重熔层中残余奥氏体含量增加。

(2) 经过钛合金化试样硬度略有降低,耐蚀 性增加。

(3)在干摩擦过程中,磨痕中形成的氧化硅 有利于干摩擦因数降低。钛合金化能促进氧化 硅形成,使合金化的重熔层干摩擦因数降低。其 中 6 J/cm² 试样干摩擦因数约为 0.15。

参考文献

- Proskurovsky D I, Rotshtein V P, Ozur G E. Use of lowenergy, high-current electron beams for surface treatment of materials [J]. Surface & Coatings Technology, 1997, 96(1): 117-122.
- [2] Zou J X, Grosdidier T, Zhang K M, et al. Cross-sectional analysis of the graded microstructure in an AISI D2-steel treated with low energy high-current pulsed electron beam [J]. Applied Surface Science, 2009, 255(9): 4758-64.
- [3] Zhang K M, Yang D Z, Zou J X, et al. Improved in vitro corrosion resistance of a NiTi alloy by high current pulsed electron beam treatment [J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201(6): 3096-102.
- [4] Rotshtein V P, Proskurovsky D I, Ozur G E, et al. Surface modification and alloying of metallic materials with low -energy high-current electron beams [J]. Surface & Coatings Technology, 2004, 180-181: 377-381.
- [5] 胡建军,许洪斌,陈元芳,等.电子束改性 40Cr 材料表面 微动摩擦磨损性能分析 [J].中国表面工程,2012,25(4): 107-111.
- [6] 谭畅,郝胜智,王慧慧,等.强流脉冲电子束 2Cr13 钢的表面改性 [J].中国表面工程,2013,26(3):64-68.

- [7] 郝胜智,徐洋,贺冬云,等.强流脉冲电子束辐照 YG8 硬质 合金的组织与性能 [J].金属热处理,2011,36(3):68-71.
- [8] 曹辉, 苑克, 赫仪, 等. 纯镁和镁合金强流脉冲电子束表 面合金化性能[J]. 中国表面工程, 2011, 24(1): 25-30.
- [9] 张向东,郝胜智,高泰瑞,等.强流脉冲电子束处理纯钛的表面组织与性能[J].核技术,2011,34(1):22-26.
- [10] Proskurovsky D I, Rotshtein V P, Ozur G E, et al. Physical foundations for surface treatment of materials with low energy, high current electron beams [J]. Surface & Coatings Technology, 2000, 125(1/2/3): 49-56.
- [11] Rotshtein V P, Ivanov Y F, Markov A B, et al. Shulepov. Surface alloying of stainless steel 316 with copper using pulsed electron-beam melting of film substrate system [J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200(22/23): 6378-83.
- [12] Lamperti A, Rotshtein V P, Ossi P M. Surface analytical chemical imaging and morphology of Cu-Cr alloy [J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200(22/23), 6373-7.
- [13] 周建, 康永林, 毛新平, 等. Ti 对高强耐候钢力学性能的 影响[J]. 北京科技大学学报, 2006, 28(10): 926-930.
- [14] 武志伟,王玉林,黄远,等. Ti离子注入对 H13 钢力学性 能影响[J]. 金属热处理, 2003, 31(6): 61-65.
- [15] 周凤云,李熙章.高强度渗碳钢制构件的断裂分析[J].理 化检验(物理分册),2003,39(4):206-209.
- [16] Tang G Z, Xu F J, Fan G H, et al. Mechanisms of microstructure formations in M50 steel melted layer by high current pulsed electron beam [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2012, 288: 1-5.
- [17] Ivanov Yu, Matz W, Rotshein V, et al. Pulsed electronbeam melting of high-speed steel: structural phase transformation and wear resistance [J]. Surface & Coatings Technology, 2002, 150(2/3): 188-198.

作者地址:黑龙江牡丹江爱民区文化街 91 号 157011 牡丹江师范学院理学院 Tel:(0453)6478298 E-mail: maxin@hit.edu.cn

(责任编辑:常青)

《中国表面工程》启用新邮箱

为顺应信息化时代需求,提升期刊形象,《中国表面工程》编辑部启用以自己网站为域名的企业邮箱 cse1988@csejournal.com 与过去 cse1988@263.net 相比,新邮箱容量更大、操作更简便。编辑部成员拥有各自的分账号,工作互不干扰,工作效率显著提高。新邮箱运行良好,过去的邮箱仍继续收取邮件,并迁移至新邮箱。感谢各位专家、作者和读者对本刊一如继往的支持。《中国表面工程》欢迎您提出宝贵的意见和建议。