

热模钢渗氮与 30SiMn2MoVA 镀铬性能比较

付航涛^a, 张 津^a, 黄进峰^b, 连 勇^a, 张 程^b, 高 文^a

(北京科技大学 a. 新材料技术研究院, b. 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

摘 要: 30SiMn2MoVA 钢作为我国传统轻武器身管用钢, 逐渐不能满足现代武器的要求, 内膛镀铬处理带来的问题也急需解决。选用一种新研发的具有良好室温、高温和低温强韧性匹配的热模钢 25Cr3Mo2NiSiWVNb, 结合其合金元素种类, 通过盐浴渗氮进行表面改性, 并与 30SiMn2MoVA 镀铬进行比较。开展了 30SiMn2MoVA 镀铬和热模钢渗氮后组织形貌观察、硬度检测以及热模钢渗氮前后物相变化的分析, 并针对身管储存要求及实际射击工况, 对两种试样的耐蚀性和耐高温磨损性能进行比较。结果表明: 热模钢渗氮后硬度高于镀铬层, 在 3.5% NaCl 溶液中耐腐蚀性能与镀铬层相当, 但是耐高温磨性能仍需要进一步提升。

关键词: 30SiMn2MoVA; 镀铬; 热模钢; 渗氮; 磨损

中图分类号: TG174.445

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2015)06-0001-06

Comparison of Nitrided Hot Work Tool Steel and Chromium Coated 30SiMn2MoVA

FU Hang-tao^a, ZHANG Jin^a, HUANG Jin-feng^b, LIAN Yong^a, ZHANG Cheng^b, GAO Wen^a

(a. Institute for Advanced Materials and Technology, b. State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083)

Abstract: As one type of economic gun barrel steel, 30SiMn2MoVA, its high temperature strength is too low to meet the need of long life for modern weapon. The environment unfriendly issue of the modification of chroming at the inner of barrel for 30SiMn2MoVA is an urgent problem to be addressed. A new type of hot work tool steel 25Cr3Mo2NiSiWVNb with good combination of properties of elevated and lower temperature was used which as an alternative for 30SiMn2MoVA. The properties of chromium coating on 30SiMn2MoVA and nitrided layer on hot work tool steel were studied. Microstructure and phase analysis were made. Hardness and wear resistance were evaluated. According to the actual behavior for service of gun, corrosion resistance and wear resistance at high temperature of two samples were compared. The results show that surface hardness of nitrided steel is higher than that of the chromium coating on 30SiMn2MoVA, and the two ways of modification have the similar corrosion resistance in 3.5% NaCl solution. Wear resistance at high temperature of nitrided steel needs further study compared with the chromium coating.

Keywords: 30SiMn2MoVA; chromium coating; hot work tool steel; nitriding; wear

0 引 言

我国现有的中小口径武器身管主要采用 30SiMn2MoVA 钢, 属中碳调质低合金结构钢^[1]。现代武器射频、射速、装药量等实际工况

越来越苛刻, 对材料的性能尤其是高温性能要求越来越高^[2], 30SiMn2MoVA 逐渐不能满足需求。另外, 身管内膛传统的镀铬处理存在的环境问题^[3], 以及镀铬层中的固有裂纹的引发的烧蚀

收稿日期: 2015-05-24; 修回日期: 2015-09-17

通讯作者: 张津(1963—), 女(汉), 教授, 博士; 研究方向: 金属材料的表面改性与性能表征; Tel: (010) 8237 7393; E-mail: zhangjin@ustb.edu.cn

网络出版日期: 2015-12-09 08:38; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20151209.0838.032.html>

引文格式: 付航涛, 张津, 黄进峰, 等. 热模钢渗氮与 30SiMn2MoVA 镀铬性能比较 [J]. 中国表面工程, 2015, 28(6): 1-6. Fu H T, Zhang J, Huang J F, et al. Comparison of nitrided hot work tool steel and chromium coated 30SiMn2MoVA [J]. China Surface Engineering, 2015, 28(6): 1-6.

磨损等问题都急需解决^[4-6]。

国内曾经针对 30SiMn2MoVA 进行过离子氮化,发现处理后其耐烧蚀性能反而变差^[7],这是由于 30SiMn2MoVA 本身的合金成分不适合进行氮化。美国针对武器身管内膛采用渗氮处理有很多研究^[8];韩国军事科学院对 Cr-Mo-V 系身管用钢进行渗氮处理,发现可以提高耐烧蚀性能^[9]。国内外也有大量针对在高温、高压等类似苛刻环境工作的部件进行渗氮处理,从而提高材料的寿命研究^[10-12]。针对我国轻武器身管问题,选用一种新研发的低碳中合金热作模具钢 25Cr3Mo2NiSiWVNb 作为基体,该材料具有良好的低温、室温、高温强韧性匹配。同时,该钢种也很适合进行渗氮处理,组分中的 Cr、Mo、W、Nb、V 等与 N 的亲合力大于 Fe,有利于进行渗氮,处理后形成的细小弥散的合金氮化物具有很高的硬度和优异的耐高温性能,同时表面形成的白亮层也具有较好的耐蚀性^[13]。通过对 30SiMn2MoVA 镀铬及新型热模钢渗氮两种试样的形貌进行观察和测试,结合武器身管实际情况所存在的环境,对其进行耐蚀性能比较;并通

过高温磨损试验,模拟实际射击过程中弹丸对内膛的挤压磨损现象,对两种试样的耐高温磨损性能进行比较。期望通过一系列性能测试及比较,能对生产实际中减少使用镀铬并延长身管寿命提供实验指导。

1 材料及方法

1.1 材料及试样制备

试验所用两种基体材料成分如表 1 所示。其中 30SiMn2MoVA 所使用的调质工艺参数为工厂现用工艺。热处理完成后,将基体材料加工成 $\Phi 24\text{ mm}\times 8\text{ mm}$ 试样,试样平面用砂纸打磨至 2000 号。30SiMn2MoVA 基体试样按照工厂现行工艺参数进行表面镀铬处理。调质态 25Cr3Mo2NiSiWVNb 试样先在 350 ℃ 炉子中预热 30 min 后,浸入到 540 ℃ 的盐浴(氰酸根浓度 35%)中,保温 4 h 后取出浸入到 420 ℃ 的氧化盐浴中氧化 20 min,在渗层表面形成一层 Fe_3O_4 以提高耐蚀性,氧化结束后将试样取出水洗晾干。

表 1 25Cr3Mo2NiSiWVNb 与 30SiMn2MoVA 成分比较										
Table 1 Chemical composition of 25Cr3Mo2NiSiWVNb and 30SiMn2MoVA										(w/%)
Element	C	Cr	W	Mo	Mn	Ni	Si	Nb	V	Fe
25Cr3Mo2NiSiWVNb	0.25	3.05	1.48	2.60		2.52	0.38	0.11	0.41	Bal.
30SiMn2MoVA	0.31			0.43	1.5		0.5		0.21	Bal.

1.2 镀/渗层组织结构及性能表征

采用 FEI Quanta250 环境扫描电镜对镀铬层的表面和截面形貌进行观察;采用 Olympus 光学显微镜对渗氮组织进行观察;采用 Rigaku(日本理学)X-ray 衍射仪(Cu 靶, $\lambda=0.154\ 06\text{ nm}$)对热模钢渗氮前后试样的表面物相进行分析;采用 HXD-1000 型显微维氏硬度计对镀铬层和渗氮层的硬度进行测试(载荷 300 g,时间 15 s);采用 Versa STAT 电化学工作站对试样耐蚀性能(3.5% NaCl 溶液)进行测试;采用 HT-600 高温摩擦磨损试验机(温度:500 ℃;载荷:20 N;转速:2 000 r/min;摩擦半径:2 mm,磨损时间:5 min),使用直径 5 mm 的 GCr15 钢球(室温硬度 $(880\pm 10)\text{ HV}_{0.3}$)作为对磨材料,对镀铬和渗氮样品进行高温磨损实验,使用 Dektak 150 表面

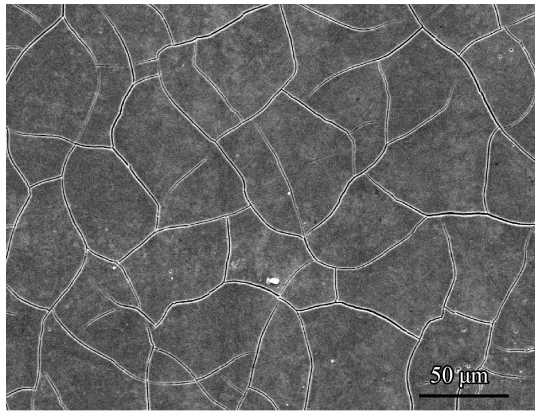
轮廓仪对磨痕形貌进行测试。

2 结果与讨论

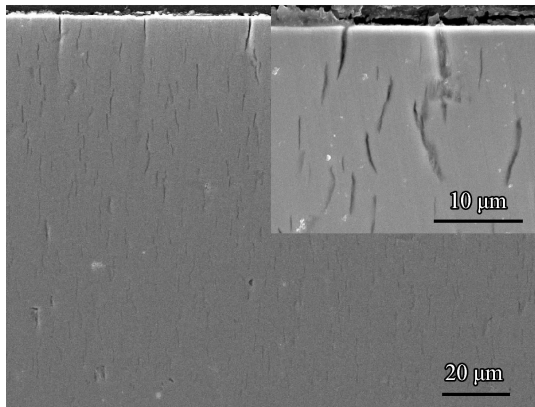
2.1 镀铬层和渗氮层显微形貌

图 1(a)和图 1(b)分别为 30SiMn2MoVA 基体镀铬层表面和截面固有裂纹形貌,图 1(c)为 25Cr3Mo2NiSiWVNb 渗氮层截面显微形貌。电镀过程中,由于电化学反应及应力的共同作用,镀层中会产生裂纹。镀铬层表面的裂纹向镀层深处纵向延伸,整个镀层内部含有大量的纵向分布的固有裂纹,虽然没有直接贯穿至基体,但在实用工况下,裂纹容易在燃气的冲蚀以及热应力等因素的作用下扩展、连通,从表面一直延伸到基体,然后沿镀层与基体的交界面横向扩展,导致镀层大面积剥落,失去对基体的保护作用。

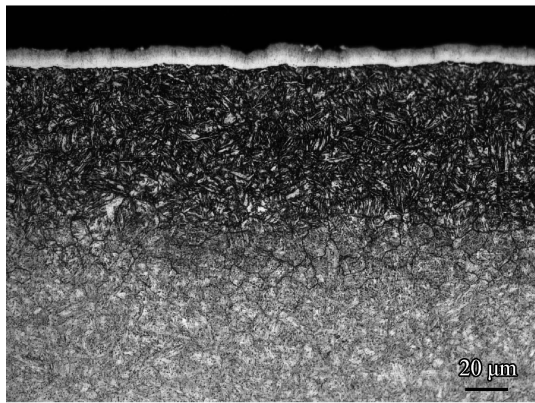
25Cr3Mo2NiSiWVNb 经过渗氮处理,相比镀铬层,渗氮层整体致密连续且无裂纹。由外到内分别是白亮层、扩散层和基体。白亮层厚度约为 5 μm ,以 ϵ 相(Fe_{2-3}N)为主,该相具有较高的硬度和良好的耐蚀性能。白亮层与基体之间是扩散层,可以看到存在细小弥散的点状氮化物,这些



(a) Surface morphology of chromium coating on 30SiMn2MoVA



(b) Cross section morphology of chromium coating on 30SiMn2MoVA



(c) Cross section morphology of nitrided layer on 25Cr3Mo2NiSiWVNb

图 1 镀铬层和渗氮层的显微形貌

Fig.1 Microstructure of the chromium coating and nitrided layers

氮化物与间隙固溶氮原子对位错产生钉扎,限制位错迁移,从而提高材料硬度。但是同时会引起 α -Fe 晶格产生畸变,导致扩散层耐蚀性降低,所以在侵蚀剂的作用下,扩散层颜色偏暗。

2.2 25Cr3Mo2NiSiWVNb 渗氮后物相变化

对 25Cr3Mo2NiSiWVNb 渗氮前后的 XRD 进行比较如图 2 所示。渗氮处理前基体主要为 α -Fe,处理后的试样表面为 ϵ 相(Fe_{2-3}N)和少量 Fe_3O_4 ,这与其他研究者的结果是一致的^[14-15]。渗氮开始后,盐浴中 CNO^- 分解出的活性氮原子在材料表面富集,在氮势的驱动下扩散进入晶格间隙。随着渗氮时间延长,固溶的氮原子含量升高,最终在表面形成一层铁的氮化物(ϵ 相)。渗氮结束后,试样在氧化盐浴中进行短时间的氧化,表面氧化生成一层致密的 Fe_3O_4 ,能提高其耐蚀性能。

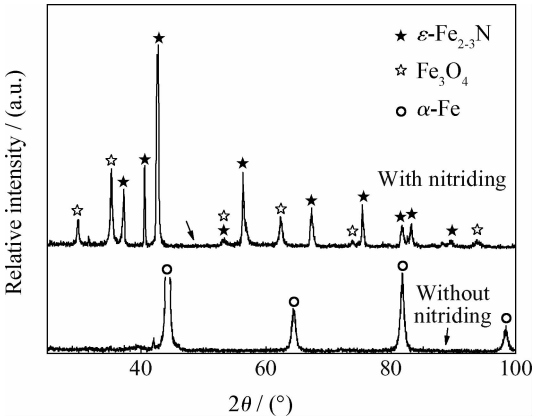


图 2 25Cr3Mo2NiSiWVNb 渗氮前后表面物相变化
Fig.2 XRD patterns of the untreated and treated 25Cr3Mo2NiSiWVNb

2.3 镀/渗层硬度分布

身管的内膛表面硬度对其寿命起着十分重要的作用,高硬度可以减少弹丸对身管的磨损,从而提高寿命。图 3 为 30SiMn2MoVA 镀铬层与 25Cr3Mo2NiSiWVNb 渗氮层截面硬度分布。镀铬层厚度约为 150 μm ,且从表面到与基体交界处硬度一致,约为 660 $\text{HV}_{0.3}$,但是镀层与基体间存在明显的界面。对于渗氮层,由于表面白亮层的形成,最表层硬度最高,达到 950 $\text{HV}_{0.3}$,进入扩散层后,氮原子的间隙固溶以及与合金元素形成的弥散合金氮化物提高了渗层的硬度,扩散层中的氮势随着厚度增大而降低,使得硬度也随之

逐渐降低,有效渗氮层硬度约为 $170\text{ }\mu\text{m}$ 。渗层的截面硬度分布与图 1(c)中观察到的渗层形貌是一致的。相比于镀铬层与基体之间的明显界面,渗氮扩散层的存在可以起到对应力的缓冲作用。

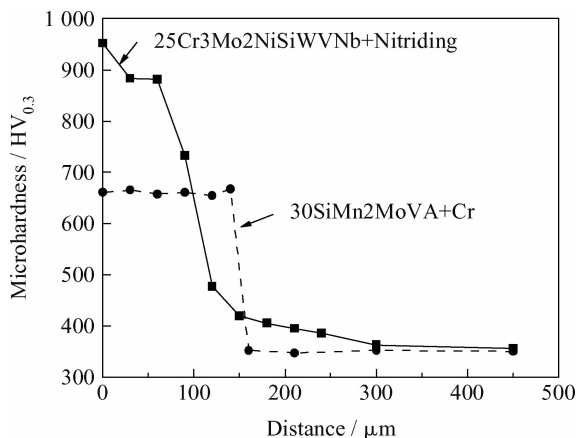


图3 镀铬层和渗氮层截面硬度分布

Fig. 3 Microhardness distribution of cross section of the chromium coating and nitrided layers

2.4 镀/渗层耐蚀性能比较

由于身管可能需要长期贮存,或者在潮湿、海洋等腐蚀大气环境中使用,所以表面处理后的耐蚀性能也十分重要,GJB3484 对此也专门做出了要求。图 4 为 30SiMn2MoVA 基体材料镀铬和 25Cr3Mo2NiSiWVNb 渗氮处理后极化曲线比较。拟合得到的自腐蚀电位和腐蚀电流密度分别为,30SiMn2MoVA 镀铬: -264 mV 、 57.7 nA , 25Cr3Mo2NiSiWVNb 渗氮: -274 mV 、 61.21 nA 。

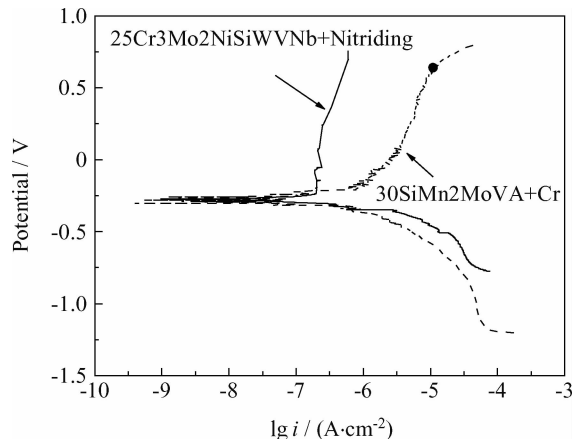


图4 镀铬和渗氮层的极化曲线

Fig. 4 Potentiodynamic polarization curves of chromium coating and nitrided layers

可以看到两种试样耐蚀性几乎一样,说明热作模具钢 25Cr3Mo2NiSiWVNb 渗氮后的耐蚀性能与传统表面镀铬的水平相当。渗氮形成的白亮层可以有效阻止腐蚀介质对基体材料的侵蚀作用,具有良好的耐蚀性能^[16]。另一方面,对于镀铬试样,在阳极极化区,随着电极电位的升高其电流密度逐渐上升,电极电位达到约 700 mV 后,电流密度开始迅速增大,说明镀层表面开始处于活化状态,试样耐蚀性迅速下降。而对于渗氮试样,在阳极极化区,随着电极电位上升,电流密度变化很小,说明试样表面产生了钝化,有效地提高了耐蚀性。

2.5 耐高温磨损性能比较

身管的耐磨性能对其寿命起着决定性的作用,尤其是在高温下的耐磨性,因为大多数弹丸都是在已经升温的内膛中发射的。图 5 为 30SiMn2MoVA 镀铬和 25Cr3Mo2NiSiWVNb 渗氮试样的磨损测试中的摩擦因数。当时间达到 2 min 后,摩擦因数均趋于稳定,进入了稳态摩擦阶段。在稳态磨损过程中,镀铬试样的摩擦因数约为 0.25 ,明显低于渗氮试样的 0.38 ,说明镀铬层具有良好的摩擦性能。

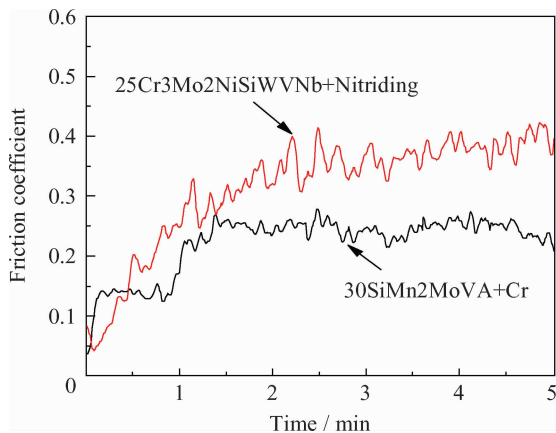
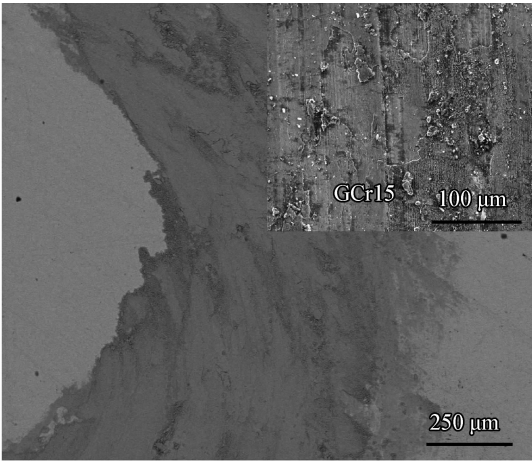


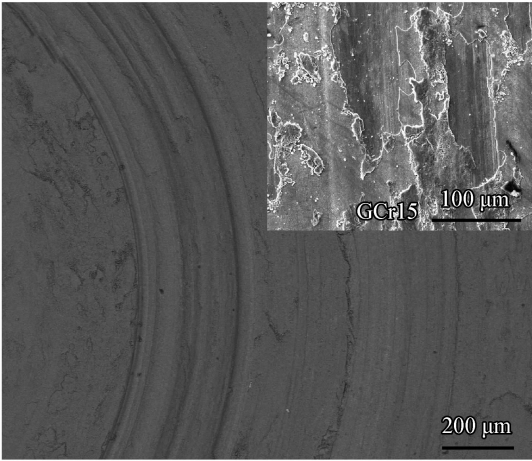
图5 镀铬和渗氮层摩擦因数

Fig. 5 Friction coefficient of the chromium coating and nitrided layers

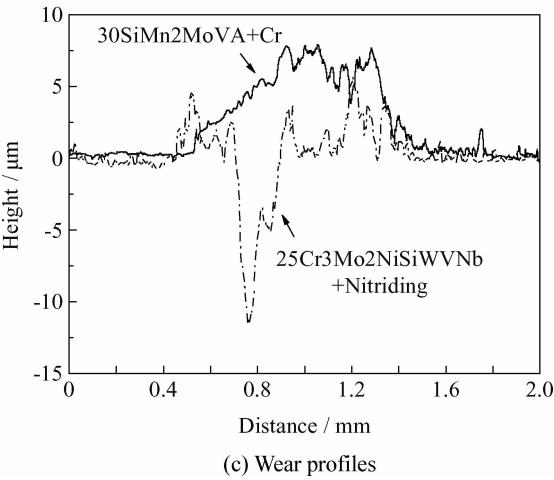
图 6 为镀铬和渗氮试样以及对磨材料 GCr15 钢球经过高温磨损后磨痕形貌和轮廓对比。图 6(a)显示,经过高温磨损后,镀铬层并没有出现明显的破坏现象,有粘着的痕迹出现;而对于图 6(b),则出现了明显的环状磨损痕迹,磨痕中出现了起伏。



(a) 30SiMn2MoVA+Cr



(b) 25Cr3Mo2NiSiWVNb + Nitriding



(c) Wear profiles

图 6 镀铬和渗氮层经高温磨损后的磨痕形貌及轮廓
Fig.6 Wear track and profile of the chromium coating and nitrided layers

图 6(a)(b)中的 GCr15 钢球呈现出明显的氧化磨损的形貌,在环境高温和摩擦热的温升作用下,钢球表面产生氧化层,应力作用下部分氧化

层出现片层状剥落。镀铬层在 500 ℃ 下仍具有较好的热稳定性,磨损过程中主要是上摩擦副 GCr15 钢球上的材料产生氧化磨损和粘着磨损,并部分粘附于铬层表面。从图 6(c)其磨痕轮廓比较可以看到,30SiMn2MoVA 镀铬试样的磨痕有突起,这是因为镀铬层本身的摩擦因数很低,磨损过程中镀层几乎没有破坏。磨损过程中,对磨试样钢球上的材料,在高温及压力的作用下软化并粘附在铬层上产生粘着磨损,从而造成轮廓上的突起。而渗氮试样的磨痕中心出现了 V 型的犁沟,犁沟的两侧出现突起,说明渗氮层在高温下出现软化,在压力作用下,与球面接触位置出现形变,被挤压到犁沟两侧,引起两侧的突起,另一方面,GCr15 钢球上片层状剥落的磨屑及渗氮层的硬质相是的表面产生磨粒磨损。渗氮层的耐高温磨性还有待进一步提升。

图 7 为渗氮层磨损后的截面形貌,与图 1(c)相比,磨损后,磨痕附近大部分化合物层都已经磨损剥落,仅有少量残留。磨痕中心产生了一个 U 型凹槽,最深处约为 12~13 μm,这与图 6(c)中测得的磨痕深度值是一致的。从形貌来看,磨损已经发展到扩散层,但是磨损前后磨痕附近组织没有明显变化,而普通热模钢在磨损后会出现明显的塑性变形和热软化,产生平行于表面的疲劳形貌^[17]。这说明渗氮处理可以有效减少高温及应力作用下的热软化及塑性变形,提高基体材料的耐磨性。

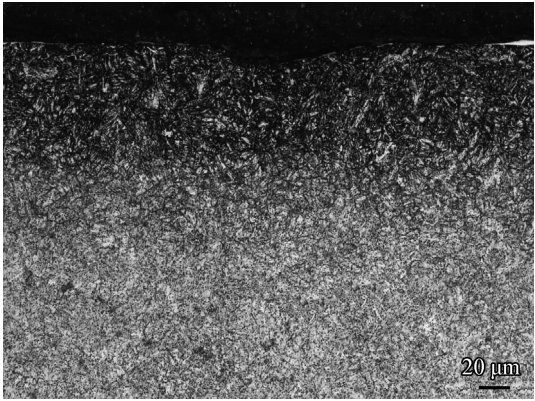


图 7 渗氮层磨损截面形貌

Fig.7 Cross section of worn morphology of the nitrided layer

3 结 论

(1) 30SiMn2MoVA 镀铬层出现裂纹在使用

过程中将引起镀层大面积剥落而早期失效, 25Cr3Mo2NiSiWVNb 渗氮层未出现裂纹。

(2) 热模钢 25Cr3Mo2NiSiWVNb 渗氮后表层硬度高于 30SiMn2MoVA 镀铬层, 在 3.5% NaCl 溶液中耐蚀性与 30SiMn2MoVA 镀铬层相当, 渗氮后强化层与基体之间有过渡层, 而镀铬层与基体之间存在界面。

(3) 500 ℃ 高温磨损 5 min 后, 镀铬层并无破坏, 渗氮层出现犁沟。热模钢 25Cr3Mo2NiSiWVNb 渗氮取代 30SiMn2MoVA 镀铬, 还需进一步提升其在 500 ℃ 下的高温磨损性能。

参考文献

- [1] 向丽萍. 速射武器身管强韧性对失效行为的影响 [D]. 北京: 北京科技大学, 2009.
Xiang L P. The influence of strength and toughness of hypervelocity weapon barrel on failure behaviour [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2009 (in Chinese).
- [2] 高海霞, 黄进峰, 张济山, 等. 速射武器身管用钢的白层形成及剥落机制 [J]. 金属热处理, 2008, 33 (10): 109-113.
Gao H X, Huang J F, Zhang J S, et al. Formation and spalling off mechanism of white layer of rapid-firing gun steel [J]. Heat Treatment of Metals, 2008, 33 (10): 109-113 (in Chinese).
- [3] 关山, 张琦, 胡如南. 电镀铬的最新发展 [J]. 材料保护, 2000, 33 (3): 1-3.
Guan S, Zhang Q, Hu R N. Development of electroplate chromium [J]. Materials Protection, 2000, 33 (3): 1-3 (in Chinese).
- [4] Li H X, Chen G N, Zhang K, et al. Degradation failure features of chromium-plated gun barrels with a laser-discrete-quenched substrate [J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201(24): 9558-9564.
- [5] Chung D Y, Shin N, Oh M, et al. Prediction of erosion from heat transfer measurements of 40 mm gun tubes [J]. Wear, 2003, 263(11): 246-250.
- [6] 张国祥, 张坤, 陈光南, 等. 钢基身管内镀铬层下的激光淬火基体界面腐蚀与铬层剥落 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2006, 18(6): 418-421.
Zhang G X, Zhang K, Chen G N, et al. Interfacial corrosion and spallation of Cr-plated coating on a gun barrel steel substrate pre-treated by laser spirally quenching [J]. Corrosion

Science and Protection Technology, 2006, 18(6): 418-421 (in Chinese).

- [7] 王步震, 王林阁, 王渝江, 等. 离子氮化防烧蚀的初步研究 [J]. 金属材料与热加工工艺, 1980(5): 21-30.
Wang B Z, Wang L G, Wang Y J, et al. Primary research on prevention of erosion by plasma nitriding [J]. 1980(5): 21-30 (in Chinese).
- [8] Jean PP, Lqbal A. Proceeding of the tri-service gun tube wear and erosion symposium [R]. 1977. ADA046606.
- [9] Chung D Y, Kim H J, Kim H N. A study on the erosion characteristics of the micropulsed plasma nitrided barrel of a rifle [C]. 19th International Symposium of Ballistics, 2001: 323-331.
- [10] Huang R B, Wang J, Zhong S, et al. Surface modification of 2205 duplex stainless steel by low temperature salt bath nitrocarburizing at 430 ℃ [J]. Applied Surface Science, 2013, 271: 93-97.
- [11] Nagamatsu H, Ichiki R, Yasumatsu Y, et al. Steel nitriding by atmospheric-pressure plasma jet using N₂/H₂ mixture gas [J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 225: 26-33.
- [12] Psyllaki P, Kefalonikas G, Pantazopoulos G, et al. Microstructure and tribological behaviour of liquid nitrocarburised tool steels [J]. Surface & Coatings Technology, 2002, 162(1): 67-78.
- [13] 夏立芳, 高彩桥. 钢的渗氮 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1989.
Xia L F, Gao C Q. Nitriding of Steels [M]. Beijing: China Machine Press, 1989 (in Chinese).
- [14] King P C, Reynoldson R W, Brownrigg A, et al. Cr(N,C) diffusion coating formation on pre-nitrocarburised H13 tool steel [J]. Surface & Coatings Technology, 2004, 179(3): 18-26.
- [15] Castro G, Fernández-Vicente A, Cid J. Influence of the nitriding time in the wear behaviour of an AISI H13 steel during a crankshaft forging process [J]. Wear, 2007, 263 (7): 1375-1385.
- [16] Basso R L O, Candal R J, Figueroa C A, et al. Influence of microstructure on the corrosion behavior of nitrocarburized AISI H13 tool steel obtained by pulsed DC plasma [J]. Surface & Coatings Technology, 2009, 203(10/11): 1293-1297.
- [17] 陈康敏, 王兰, 王树奇, 等. H13 钢氧化磨损行为的研究 [J]. 摩擦学学报, 2011, 31(4): 317-322.
Cheng K M, Wang L, Wang S Q, et al. Oxidative wear behavior of H13 steel [J]. Tribology, 2011, 31(4): 317-322 (in Chinese).

(责任编辑: 陈茜)