

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.2016.06.006

空气预氧化与盐浴预氧化对盐浴渗氮催渗效果的对比*

戴明阳^{1a}, 魏坤霞¹, 陈尧^{1a}, 宋仁国¹, 孙斐², 胡静¹

(1. 常州大学 a. 江苏省表面科学与技术重点实验室, b. 江苏省光伏科学与工程协同创新中心, 江苏常州 213164; 2. 常州轻工职业技术学院 机械工程系, 江苏常州 213164)

摘要: 以45钢为试验材料, 采用空气炉和盐浴炉两种方式进行预氧化, 随后进行相同工艺的盐浴渗氮处理。对比分析两种预氧化方式对盐浴渗氮效率和组织性能的影响。利用光学显微镜、X射线衍射仪、显微硬度计、电化学工作站和扫描电镜对样品的显微组织、物相、硬度、耐蚀性和表面形貌进行了测试和分析。预氧化试样表层物相分析发现, 盐浴预氧化和空气预氧化处理45钢表面均形成含有 Fe_3O_4 的氧化膜, 但是随着保温时间延长盐浴预氧化处理试样表面氧化膜中的 Fe_3O_4 含量增速更快、含量更高, 且具有更大的比表面积, 在随后的渗氮处理中容易被还原。盐浴预氧化(350 °C×45 min)后进行盐浴渗氮(560 °C×120 min), 化合物层厚度达到了20.8 μm, 显著地提高盐浴渗氮效率, 是相同工艺参数空气预氧化后盐浴渗氮所获得化合物层厚的1.6倍。同时能改善渗层组织性能, 耐蚀性能提高。

关键词: 预氧化; 盐浴渗氮; 显微结构; 硬度; 耐蚀性

中图分类号: TG156.8; TG174.451

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2016)06-0038-06

Comparison of Enhancement Effect Between Air Pre-oxidation and Salt Bath Pre-oxidation on Salt Bath Nitriding

DAI Ming-yang^{1a}, WEI Kun-xia¹, CHEN Yao^{1a}, SONG Ren-guo¹, SUN Fei², HU Jing¹

(1. a. Jiangsu Key Laboratory of Materials Surface Science and Technology, b. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Photovoltaic Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu; 2. Department of Mechanical Engineering, Changzhou Institute of Light Industry Technology, Changzhou 213164, Jiangsu)

Abstract: 45 carbon steel was selected as the testing material and rapid salt bath pre-oxidation nitriding was compared with normal air pre-oxidation nitriding. Optical microscopy (OM), X-ray diffraction (XRD), micro-hardness testing, electrochemical workstation and scanning electron microscope (SEM) were employed to analyze the microstructure, phase, micro-hardness, corrosion resistance and surface morphology. The results show that Fe_3O_4 phase is formed on the sample surface after different pre-oxidation process. However, the relative amount of Fe_3O_4 treated by salt bath pre-oxidation is higher than that treated by normal air pre-oxidation. Meanwhile, the sample treated by salt bath pre-oxidation has higher specific surface area than that treated by air pre-oxidation, which is beneficial to be reduced. The maximum compound layer with a thickness of 20.8 μm is obtained after nitriding at 560 °C for 120 min under the optimum pre-oxidation condition of 350 °C and 45 min, which is more than 1.6 times thicker than that by normal air pre-oxidation, and the corrosion resistance treated by salt bath pre-oxidation is further enhanced.

Keywords: pre-oxidation; salt bath nitriding; microstructure; hardness; corrosion resistance

收稿日期: 2016-05-18; 修回日期: 2016-11-06; 基金项目: *江苏省研究生创新基金(SCZ100431322); 江苏省科技成果转化项目(BA2013078)

通讯作者: 胡静(1966—), 女(汉), 教授, 博士; 研究方向: 金属材料表面改性; Tel: (0519) 8633 0065; E-mail: jinghoo@126.com

网络出版日期: 2016-12-12 09:18; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20161212.0918.014.html>

引文格式: 戴明阳, 魏坤霞, 陈尧, 等. 空气预氧化与盐浴预氧化对盐浴渗氮催渗效果的对比[J]. 中国表面工程, 2016, 29(6): 38-43. DAI M Y, WEI K X, CHEN Y, et al. Comparison of enhancement effect between air pre-oxidation and salt bath pre-oxidation on salt bath nitriding[J]. China Surface Engineering, 2016, 29(6): 38-43.

0 引言

盐浴渗氮是一种应用广泛的化学热处理技术, 相比于其它渗氮工艺, 盐浴渗氮具有工艺简单, 成本低和渗层质量好等优点^[1-3]。盐浴渗氮处理后在材料表面形成的渗氮层能显著提高材料的表面硬度、耐磨性和耐蚀性^[4-5]。但是现有的常规盐浴渗氮工艺处理后渗层较薄, 想要获得足够的渗层厚度, 则必须提高渗氮温度或者延长保温时间, 但这又会造成渗层疏松, 反而不利于提高材料的表面硬度^[6-7]。

由于预氧化在金属材料表面形成的氧化膜可以在随后的氮化工艺中被分解从而加快渗氮速度^[8-10]。目前, 常规盐浴渗氮前一般采用在空气炉中进行预氧化处理, 但空气预氧化对盐浴渗氮的催渗效果有限。基于盐浴氧化工艺同样可以在材料表面形成氧化膜^[11], 文中首次探索采用盐浴预氧化对盐浴渗氮进行催渗, 并与常用空气预氧化进行对比研究, 分析不同预氧化方法的催渗机理。旨在研发提高现有盐浴渗氮效率的创新工艺技术, 从而扩大盐浴渗氮的应用范围。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

试验材料为调质态45钢, 其化学成分(质量分数, %)为C: 0.46, Si: 0.17, Mn: 0.52, S: 0.031, P: 0.032, 其余为Fe。采用线切割制成尺寸为10 mm×10 mm×10 mm样品, 依次用240~2 000号砂纸打磨, 最后放入无水乙醇中用超声波清洗干净, 吹干, 待用。试验预氧化盐浴的主要组成为氢氧化钠、硝酸钠和碳酸钠。氮化盐浴中的CNO含量约为34%。

1.2 试验方法

将45钢样品分成2组, 第一组样品先在空气炉中预氧化(Air pre-oxidation, APO), 然后进行盐浴渗氮。第二组样品先进行盐浴预氧化(Salt bath pre-oxidation, SPO), 然后进行盐浴渗氮, 盐浴渗氮处理后的样品进行水冷。具体工艺参数见表1。

将不同盐浴渗氮处理后的试样用4%硝酸酒精溶液腐蚀其截面, 用DMI3000M型金相显微镜观察试样截面的显微组织和化合物层厚度; 用HXD-1000TMC型维氏硬度计测量硬度, 加载载荷10 g,

表1 预氧化与渗氮工艺参数

Table 1 Parameters of pre-oxidation and salt bath nitriding process

Process	Pre-oxidation		Salt bath nitriding	
	Temperature/°C	Time/min	Temperature/°C	Time/min
APO 1-0	350	30	560	120
APO 1-1	350	30	560	120
APO 2-0	350	45	560	120
APO 2-1	350	45	560	120
APO 3-0	350	60	560	120
SPO 1-0	350	30	560	120
SPO 1-1	350	30	560	120
SPO 2-0	350	45	560	120
SPO 2-1	350	45	560	120

保压时间15 s; 用D/max-2500型X射线衍射仪分析不同工艺处理后试样表层物相; 用JSM-6510型扫描电镜观察不同预氧化方式处理后试样表面氧化膜形貌。采用CS350电化学测试系统在3.5%NaCl溶液中测量试样在室温下的极化曲线, 参比电极为饱和甘汞电极SCE (Saturated calomel electrode), 辅助电极为Pt电极, 扫描速率为10 mV/s。

2 试验结果与分析

2.1 XRD物相

图1为预氧化方式和工艺对45钢X射线衍射谱的影响。从图中可以看出, 不同预氧化工艺处理后材料表面均会形成Fe₃O₄相。通过 α -Fe与Fe₃O₄最强峰的比值^[12]得出两相相对含量的比值见表2。从表2可以看出, 在相同预氧化温度和时间条件

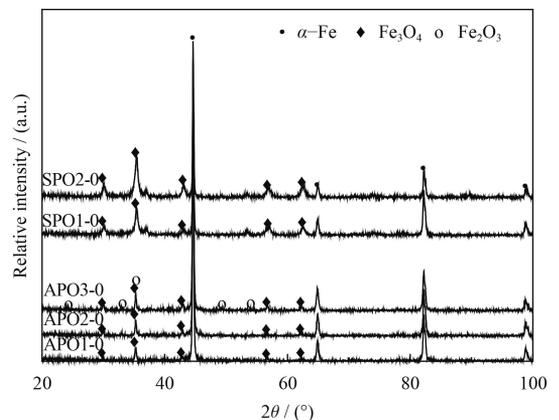


图1 不同预氧化方式下45钢的X射线衍射图谱

Fig.1 XRD patterns of 45 steel samples under different pre-oxidation process

表2 Fe₃O₄与 α -Fe相对含量的比值Table 2 Ratio of the relative content of Fe₃O₄ to α -Fe

Process	$I_{\text{Fe}_3\text{O}_4} : I_{\alpha\text{-Fe}}$
APO 1-0	5 : 100
APO 2-0	6 : 100
SPO 1-0	20 : 100
SPO 2-0	26 : 100

下, 盐浴预氧化处理后45钢表面形成的Fe₃O₄相相对含量要远大于常规空气预氧化。由于Fe₃O₄相对后续盐浴渗氮具有催渗作用。因此, 盐浴预氧化的催渗效果要大于空气预氧化。当继续增加空气预氧化时间到60 min时, 45钢表面形成了不利于渗氮的Fe₂O₃相^[13], 从而对盐浴渗氮起阻碍作用。此外, 比较表2中APO 1-0和APO 2-0还可以看出, 当保温时间从30 min增加到45 min时, 空气预氧化处理后Fe₃O₄相的相对含量变化不大。而对比SPO 1-0和SPO 2-0可看出, 盐浴预氧化处理后Fe₃O₄相对含量显著增加。由此可见, 随保温时间延长, 盐浴预氧化处理后45钢表面Fe₃O₄相相对含量增加更加明显, 因而随保温时间延长, 盐浴预氧化对盐浴渗氮的催渗效果更为显著。

图2为45钢在不同预氧化方式、相同工艺盐浴

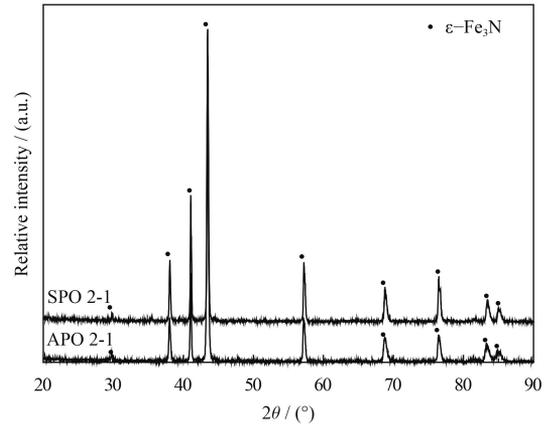


图2 45钢在不同预氧化方式、相同盐浴渗氮工艺处理后的X射线衍射图谱

Fig.2 XRD patterns of 45 steel samples after salt bath nitriding under different pre-oxidation process

渗氮处理后的X射线图谱。从图中看出, 在相同的工艺参数条件下, 空气预氧化渗氮和盐浴预氧化渗氮工艺处理后在45钢表面均生成了具有高硬度和高耐蚀性的 ϵ -Fe₃N相。

2.2 表面形貌

图3为不同方式和工艺条件预氧化处理后45钢样品表面SEM形貌。从图中可以看出, 在任一相

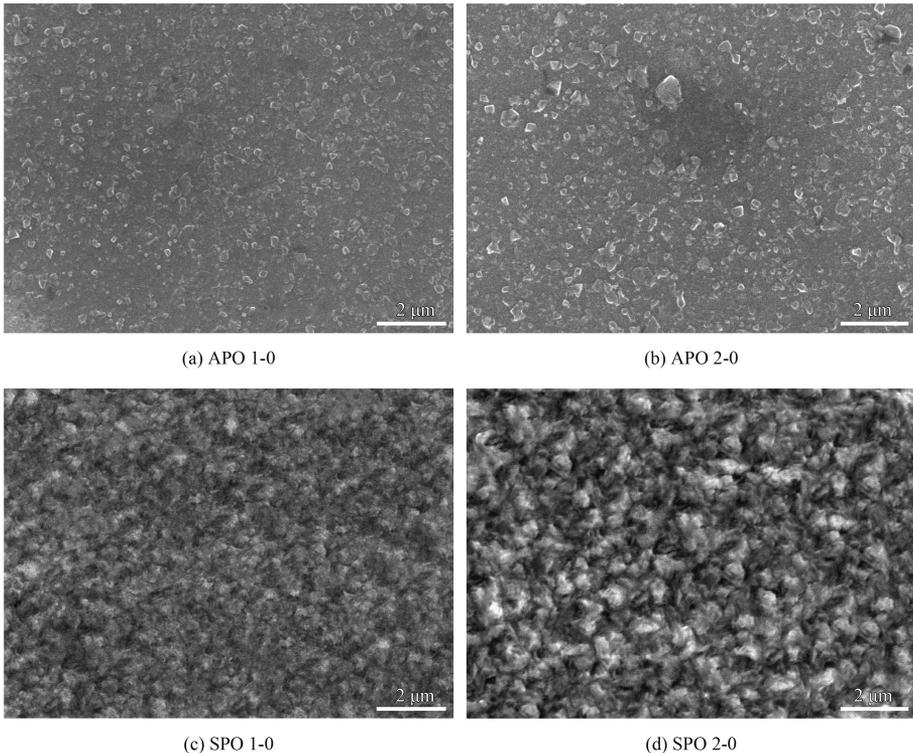


图3 不同预氧化方式下45钢样品表面形貌

Fig.3 Surface morphologies of 45 steel samples under different pre-oxidation process

同温度下, 盐浴预氧化比常规空气预氧化处理图3后样品表面形成的 Fe_3O_4 颗粒更多且分布均匀。盐浴预氧化处理后大量 Fe_3O_4 颗粒的形成使样品具有更大的比表面积, 在随后盐浴渗氮过程中与活性氮原子的接触面积大, 容易被分解还原生成铁氮化物。同时, 对比图3(a)和图3(b)可以看出, 延长空气预氧化时间, 样品表面形成的 Fe_3O_4 颗粒增加不显著; 而对比图3(c)和图3(d)可看出, 延长盐浴预氧化时间, 样品表面形成的 Fe_3O_4 量明显增加, 该结论与图1和表2结果一致。由此表明, 随保温时间延长, 盐浴预氧化对盐浴渗氮催渗效果的提升优于空气预氧化。

2.3 显微组织和渗层厚度

图4为45钢在不同预氧化方式、相同工艺下盐

浴渗氮处理截面组织。从图4中可看出, 不同盐浴渗氮工艺处理后在45钢表面均会形成一层化合物层(也称为白亮层)。对比图4(b)和4(d)可以看出, 当预氧化温度和时间均为 $350\text{ }^\circ\text{C}\times 45\text{ min}$, 经过盐浴预氧化+盐浴渗氮处理后化合物层厚度从空气预氧化+盐浴渗氮的 $13.3\text{ }\mu\text{m}$ 增加到 $20.8\text{ }\mu\text{m}$, 提高约60%。表明相比于常规空气预氧化, 盐浴预氧化能显著增加盐浴渗氮处理后的化合物层厚度, 提高渗氮效率。此外, 当保温时间从30 min延长到45 min时, 对比图4(a)和图4(b)可以看出, 空气预氧化后化合物层厚度没有显著增加。而对比图4(c)和图4(d)可以看出, 经过盐浴预氧化处理后的化合物层的厚度显著增加。可见, 延长盐浴预氧化时间可改进盐浴渗氮催渗效果; 而延长空气预氧化时间对盐浴渗氮催渗效果影响很小。

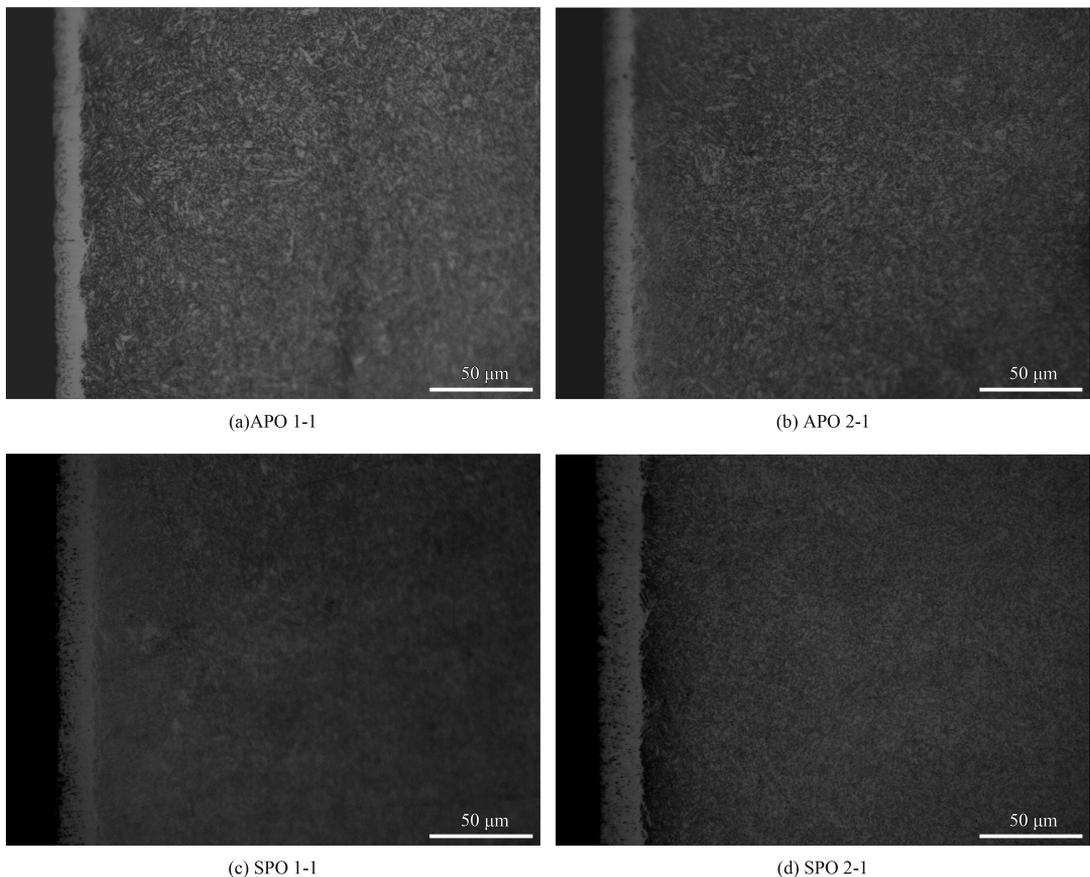


图4 45钢在不同预氧化方式、相同工艺下盐浴渗氮处理后的截面组织

Fig.4 Cross section microstructure of 45 steel samples after salt bath nitriding under different pre-oxidation process

2.4 硬度分析

图5为不同预氧化方式、相同工艺盐浴渗氮处理后45钢试样的截面硬度分布。从图中可看出,

45钢经盐浴预氧化+盐浴渗氮处理后的表面硬度要小于空气预氧化+盐浴渗氮。这是因为经盐浴预氧化处理后样品表面生成了更多的 Fe_3O_4 相, 而 Fe_3O_4

相在随后的渗氮工艺过程中容易被还原在样品表面形成疏松多孔的结构。因此盐浴预氧化+盐浴渗氮处理后45钢的表面硬度降低。但是这种疏松多孔的结构可以起到储油的效果,在工业应用中可以显著降低摩擦因数。此外,盐浴预氧化试样有效硬化层厚度从常规空气预氧化试样的49 μm 提高到74 μm 。由此表明,盐浴预氧化比空气预氧化更能显著提高渗层厚度,即盐浴预氧化对盐浴渗氮的催渗效果更加显著。

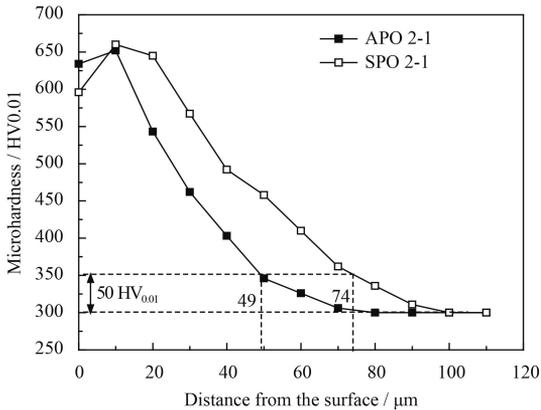


图5 45钢在不同预氧化方式、相同工艺盐浴渗氮处理后的截面硬度分布

Fig.5 Microhardness profiles of 45 steel samples after salt bath nitriding under different pre-oxidation process

2.5 耐蚀性

图6是不同预氧化方式、相同工艺盐浴渗氮处理后45钢试样的动电位极化曲线。使用CS 350电化学工作站自带软件CView2,应用Tafel方法对图6进行数据拟合得到了试样的腐蚀电位 E_{corr} 和腐蚀电流 I_{corr} 如表3所示。通过对图6和表3的观察和分

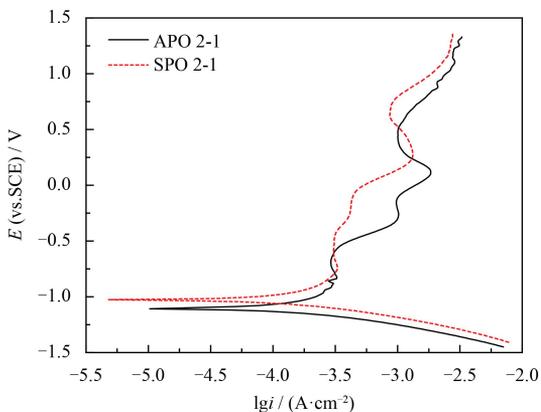


图6 不同预氧化方式、相同工艺盐浴渗氮处理后45钢的动电位极化曲线

Fig.6 Potentiodynamic polarization curves of 45 steel after salt bath nitriding under different pre-oxidation process

表3 不同预氧化方式、相同工艺盐浴渗氮处理后45钢极化曲线拟合获得的电化学参数

Table 3 Electrochemistry parameters fitted by potentiodynamic polarization curve after salt bath nitriding under different pre-oxidation process

Process	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$I_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
APO 2-1	-1 108	0.328
SPO 2-1	-1 026	0.186

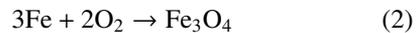
析,在相同的工艺条件下,盐浴预氧化的45钢自腐蚀电位由-1 108 mV提高至-1 026 mV,同时自腐蚀电流从0.328 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 降低到0.186 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。表明在相同的预氧化工艺条件下,盐浴预氧化后进行盐浴渗氮,45钢耐蚀性优于常规空气预氧化。这是因为相同工艺盐浴预氧化后进行盐浴渗氮,45钢表面形成了比常规空气预氧化更厚的化合物层,从而有利于进一步提高45钢耐蚀性。

2.6 机理分析

试验数据分析可看出,相比于常规空气预氧化,盐浴预氧化可显著提高渗氮效率,缩短保温时间。产生这种有利作用的主要原因是:通过XRD分析得出盐浴预氧化处理后样品表面形成的 Fe_3O_4 相对含量要大于空气预氧化。这是由于盐浴预氧化过程中主要发生以下化学反应:



而常规空气预氧化过程中发生如下反应:



由于熔融的 NaNO_3 的氧化性要显著大于 O_2 ,因此在相同预氧化温度条件下,Fe与熔融 NaNO_3 反应生成 Fe_3O_4 的速度要显著大于Fe与 O_2 的反应。因此当预氧化温度时间均相同时,盐浴预氧化处理后45钢表面生成的 Fe_3O_4 含量要大于常规空气预氧化。由于预氧化生成的 Fe_3O_4 在随后的渗氮工艺中可以与活性氮原子发生如下化学反应:



所以 Fe_3O_4 可以加快 Fe_3N 的形成。由于盐浴预氧化生成的 Fe_3O_4 含量要大于空气预氧化,因此在相同的预氧化温度和时间条件下对盐浴渗氮的催渗作用要显著大于空气预氧化。此外,当保温时间达到60 min时,空气预氧化表面生成了不利于盐浴渗氮的 Fe_2O_3 相,表明并不能通过延长保温时间来提高空气预氧化对盐浴渗氮的催渗效果。通

过SEM可以看出, 盐浴预氧化处理后样品表面凹凸不平, 相比于空气预氧化具有更大的比表面积, 在盐浴渗氮过程中与活性氮原子的接触面积更大, 从而更加容易被分解还原。因此盐浴预氧化更加有利于提高渗氮效率。

3 结论

(1) 在相同预氧化温度和时间条件下, 相比于常规空气预氧化, 盐浴预氧化处理后表层 Fe_3O_4 相对含量更多, 且具有更大比表面积。

(2) 盐浴预氧化渗氮工艺和空气预氧化渗氮工艺处理后均在45钢表面形成具有高硬度和高耐蚀性的 $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ 相。

(3) 当预氧化温度和时间均为 $350\text{ }^\circ\text{C}\times 45\text{ min}$ 时, 盐浴预氧化+盐浴渗氮处理后的化合物层厚度从空气预氧化+盐浴渗氮的 $13.3\text{ }\mu\text{m}$ 增加到 $20.8\text{ }\mu\text{m}$, 提高约60%。同时, 有效硬化层厚度显著增加。

(4) 盐浴预氧化使盐浴渗氮后45钢的耐腐蚀性得到进一步提高, 自腐蚀电位从 $-1\ 108\text{ mV}$ 增加到 $-1\ 026\text{ mV}$, 同时自腐蚀电流从 $0.328\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 降低到 $0.186\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

参考文献

- [1] 蔡伟, 魏国方, 孟凡娜, 等. QPQ盐浴复合处理时间对304不锈钢耐磨性的影响[J]. 材料热处理学报, 2013, 34(1): 153-156.
CAI W, WEI G F, MENG F N, et al. Influences of QPQ salt bath treatment time on wear resistance of 304SS[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2013, 34(1): 153-156 (in Chinese).
- [2] ZHOU Z S, DAI M Y, SHEN Z Y, et al. A novel rapid D.C. salt bath nitrocarburizing technology[J]. Vacuum, 2014, 109: 144-147.
- [3] WANG J, LIN Y H, YAN J, et al. Influence of time on the microstructure of AISI 321 austenitic stainless steel in salt bath nitriding[J]. Surface & Coatings Technology, 2012, 206(15): 3399-3404.
- [4] 罗伟, 王均, 闫静, 等. 304奥氏体不锈钢低温盐浴渗氮处理[J]. 材料热处理学报, 2012, 33(10): 107-110.
LUO W, WANG J, YAN J, et al. Low temperature salt bath

nitriding of 304 austenitic stainless steel[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2012, 33(10): 107-110 (in Chinese).

- [5] LI G J, WANG J, PENG Q, et al. Influence of salt bath nitrocarburizing and post-oxidation process on surface microstructure evolution of 17-4PH stainless steel[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 207: 187-192.
- [6] 戴明阳, 周正寿, 孙斐, 等. 35钢稀土快速盐浴渗氮技术及动力学分析[J]. 材料热处理学报, 2015, 36(9): 197-201.
DAI M Y, ZHOU Z S, SUN F, et al. Rapid rare earth salt bath nitriding of 35 steel and kinetics analysis[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2015, 36(9): 197-201 (in Chinese).
- [7] FU H T, ZHANG J, HUANG J F, et al. Effect of temperature on microstructure, corrosion resistance, and toughness of salt bath nitrided tool steel[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2016, 25(1): 3-8.
- [8] 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 P B, ZHOU L. The effect of oxide layer on dynamics of nitriding[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2005, 26(4): 102-105 (in Chinese).
- [9] LI J C, YANG X M, WANG S K, et al. A rapid D.C. plasma nitriding technology catalyzed by pre-oxidation for AISI4140 steel[J]. Materials Letters, 2014, 116: 199-202.
- [10] LIU H, LI J C, SUN F, et al. Characterization and effect of pre-oxidation on D.C. plasma nitriding for AISI4140 steel[J]. Vacuum, 2014, 109(S1): 170-174.
- [11] 李惠友, 罗德福, 等. QPQ盐浴复合处理技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 1997.
LI H Y, LUO D F, et al. QPO salt bath composite process[M]. Beijing: China Machine Press, 1997 (in Chinese).
- [12] LI Y, WANG L, ZHANG D D, et al. Influence of bias voltage on the formation and properties of iron-based nitrides produced by plasma nitriding[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 497(1/2): 285-289 (in Chinese).
- [13] GALLO S C, DONG H. Study of active screen plasma processing conditions for carburising and nitriding austenitic stainless steel[J]. Surface & Coatings Technology, 2009, 203: 3669-3675.

(责任编辑: 王文宇)