

喷丸处理对45钢表面Al⁺注入层抗高温氧化性的影响

杨 浩, 孟 塑, 王 远, 陈文刚

(西南林业大学 机械与交通学院, 昆明 650224)

摘要:为改善45钢的抗高温氧化性能,在其表面制备单一Al⁺注入层和喷丸+Al⁺注入层。检测表征改性层的表面粗糙度、显微硬度、微观形貌、以及铝元素含量,并进行600℃、200 h下的抗高温氧化性能试验。研究结果表明:喷丸处理45钢表面呈现出凹坑、丘陵状、具有近似等轴状纳米晶结构,Al⁺注入使纳米晶进一步细化。喷丸处理使45钢的表面粗糙度Ra从0.42 μm增至1.15 μm,显微硬度、注入铝元素含量及氧化增重分别从单一Al⁺注入层的257 HV_{0.05}增至喷丸+Al⁺注入层的最高505 HV_{0.05},从3.7%增至4.2%和从14.8 mg·cm⁻²降至8.3 mg·cm⁻²。即喷丸处理有效增强了45钢表面Al⁺注入层的抗高温氧化性能。

关键词:45钢; 喷丸处理; Al⁺注入; 抗高温氧化性

中图分类号: TG668

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2019)03-0030-06

Effects of Shot Peening on High Temperature Oxidation Resistance of 45 Steel Surface with Al⁺ Implantation

YANG Hao, MENG Kun, WANG Yuan, CHEN Wengang

(School of Mechanical and Transportation, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China)

Abstract: A single modified layer with Al⁺ implantation and duplex modified layer with shot peening+Al⁺ implantation were prepared on the 45 steel surface to improve its high temperature oxidation-resistance. The surface roughness, micro-hardness, micro-morphology and Al content of the modified layers were measured, as well as the high temperature oxidation resistance properties of two layers tested at 600 ℃ for 200 h, respectively. Results show that the surface of shot peening 45 steel is pitted, hilly and has approximately equiaxed nanocrystalline structure. Al⁺ implantation further refines the nano-crystalline structure. The surface roughness Ra of 45 steel increase from 0.42 μm to 1.15 μm after shot peening treatment. The micro-hardness and Al content of single Al⁺ implantation layer and shot peening+Al⁺ implantation layer increase from 257 HV_{0.05} to the maximum of 505 HV_{0.05} and from 3.7% to 4.2%, respectively. The oxidation weight gain decreases from 14.8 mg·cm⁻² to 8.3 mg·cm⁻². It indicates that shot peening can effectively enhance the high temperature oxidation resistance of the Al⁺ implanted layer on 45 steel surface.

Keywords: 45钢; 喷丸处理; Al⁺注入; 高温氧化性

0 引言

45钢因具有优良综合性能,已广泛应用于各种重要的结构零件,如模板、销子、导柱等,以及在交变负荷下工作的连杆、螺栓、齿轮及轴类等^[1-2],也被广泛应用于石油、化工、电力、

冶金和航空航天等领域。在其部分应用过程中,通常会面临高温高压、酸碱腐蚀等恶劣环境,使45钢性能下降,这不仅缩短其使用寿命,还将造成巨大安全隐患^[3]。为此,人们常对45钢进行表面改性来提高其性能,延长其制件的使用

收稿日期: 2018-08-19; 修回日期: 2019-05-28

通信作者: 王远(1978—), 男(仡佬族), 副教授, 博士; 研究方向: 金属材料表面改性; E-mail: wyuan88@126.com

基金项目: 国家自然科学基金(51301144)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51301144)

引用格式: 杨浩, 孟塑, 王远, 等. 喷丸处理对45钢表面Al⁺注入层抗高温氧化性的影响[J]. 中国表面工程, 2019, 32(3): 30-35.

YANG H, MENG K, WANG Y, et al. Effects of shot peening on high temperature oxidation resistance of 45 steel surface with Al⁺ implantation[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(3): 30-35.

寿命。

离子注入因不受注入离子种类和固溶度等的限制, 且离子注入层与基体无明显分界面, 不存在突变、脱落等缺陷^[4], 常被用来改善材料的表面性能。如在 Cu 中注入 Al 和 N, 以改善其抗氧化性^[5], 12Cr2Ni4A 低碳钢中注入 La 和 Ce 以改善其力学性能^[6]。多离子注入虽然在一定程度上改善了材料表面性能, 但离子注入深度浅、注入离子浓度低, 对材料表面性能改善有限。喷丸强化不改变材料的化学成分, 能改变材料表层的组织结构、应力状态和力学性能, 如 TC11 钛合金的二次喷丸强化^[7]。喷丸强化在金属表层形成的新晶界、空穴和位错等晶格缺陷, 一方面能引起晶格畸变而使材料强度、硬度提高。且喷丸处理能使金属表层结构纳米化^[8-9], 且在不改变基体粗晶组织和化学成分下^[10], 使材料表层实现细晶强化作用。另一方面能为离子注入提供了新通道, 增强注入离子的扩散, 使离子注入浓度增大, 研究表明^[11-12], 铝化物因具有优异的抗高温氧化性能, 在抗高温氧化领域占有重要地位, 且 Al⁺注入在有效改善材料的抗高温氧化性能时, 还能提高其力学性能。

目前, 对 45 钢进行表面改性的技术较多, 如离子注入、离子渗、化学/物理气相沉积, 表面喷丸等, 但对 45 钢先进行喷丸处理使其表面纳米化, 再进行 Al⁺注入后抗高温氧化性能的报道甚少。为此, 文中展开相关试验, 并对比研究单一 Al⁺注入层和喷丸+Al⁺注入层的相关性能, 旨在进一步提高单一 Al⁺注入层的抗高温氧化性能, 延长其制件在高温环境下的使用寿命。

1 试验方法

1.1 试样制备

在中国科学院金属研究所研制的 SNC-1 型金属材料表面纳米化试验机上采用直径 6 mm, 硬度 48~52 HRC 的 GCr15 钢珠对 100 mm×100 mm×6 mm 的退火态 45 钢标准试样进行喷丸处理。喷丸处理前, 对试样依次采用 800、1200 和 2000 号碳化硅砂纸进行精磨, 随后用金刚石研磨膏抛光至镜面, 并清洗烘干。将试样安放、固定在试验机夹具上, 放入介质球, 密封设备后抽真空。

工作中, 压缩空气表压 0.8 MPa~1.0 MPa, 压缩空气质量不小于 1 m³/min, 振动频率 50 Hz, 处理时间 30 min。同时, 为确定喷丸处理的覆盖率, 在相同试验参数下进行了 8、10 和 12 min 的喷丸处理, 采用 60 倍放大镜肉眼观察发现经 12 min 处理的喷丸表面为“完全覆盖”, 故经 30 min 处理的喷丸表面覆盖率为 250%。采用符合 SAE1070 规定的冷轧弹簧钢, 按 SAE J442—2017 标准做成阿尓门 A 型试片, 试验测得喷丸强度 9.8 A。

使用电火花线切割将未喷丸处理的抛光和喷丸处理的试样均切割为 10 mm×10 mm×2 mm 的方块, 后在丙酮、无水乙醇和去离子水中各超声清洗 15 min, 除去试样表面的油污和杂质, 洗净后烘干。在 MEVVA 强流金属源离子注入增强沉积实验设备进行 Al⁺注入。将清洗烘干的未喷丸和喷丸处理的试样一并装入离子注入靶室, 调整好束流扫描装置后关闭离子注入设备室, 注入束流 5 mA, 束径 150 mm, 注入能量 50 KeV, 注入剂量 3×10¹⁷ ions/cm², 注入温度 250 ℃。

1.2 高温氧化性能测试

将 Al⁺注入试样经丙酮超声清洗 30 min、烘干, 使用 Adventue 型分析天平精确称重。后放入 SK2-4-10 型管式炉的石英坩埚内进行 600 ℃ 下的高温氧化试验, 保温 200 h, 每隔 10 h 取出试样, 称量试样的氧化增重, 并绘制氧化增重变化曲线。

1.3 检测表征

采用 TR240 型数显表面粗糙度仪测量试样的表面粗糙度, 采用 FM-700 型数字显微硬度仪分别测量试样表面的显微硬度和剖面沿深度方向的硬度变化, 同一平面选取间隔 2 mm 的 5 点测试取平均值, 剖面方向以 10 μm 为间隔测试 2 个平面, 后以 50 μm 为基准 20 μm 为间隔, 测试 8 个平面, 载荷为 50 g, 保压时间 15 s。分别采用 QUANTA-TA200 型扫描电子显微镜、H-800 型透射电子显微镜和 PHI-700Xi 型俄歇电子能谱仪对试样进行了物相、微观组织形貌和元素成分分析。

2 结果与分析

2.1 喷丸处理对表面形貌的影响

图 1 为未喷丸和喷丸处理 45 钢表面改性层的

显微形貌。从图1(a)中可以看出,未喷丸处理45钢的显微形貌呈现出沿磨削方向的纹理状结构,表面平滑,存在着略微凸起状态的柱状晶体,未观察到裂纹或气孔等表面缺陷,测得其表面粗糙度 R_a 值为0.42 μm。在图1(b)所示的喷丸处理试样的显微形貌中,原有平整光滑的表面状

态消失,取而代之的是凹坑和丘陵状微形貌,且位错组织的排列结构层次鲜明、错落有致、分布均匀,测得其表面粗糙度 R_a 值为1.15 μm,约是未喷丸处理试样的2.74倍。高速高能喷丸不断撞击试样表面,使其表面产生微凹坑和微凸起,故而表面粗糙度值增加。

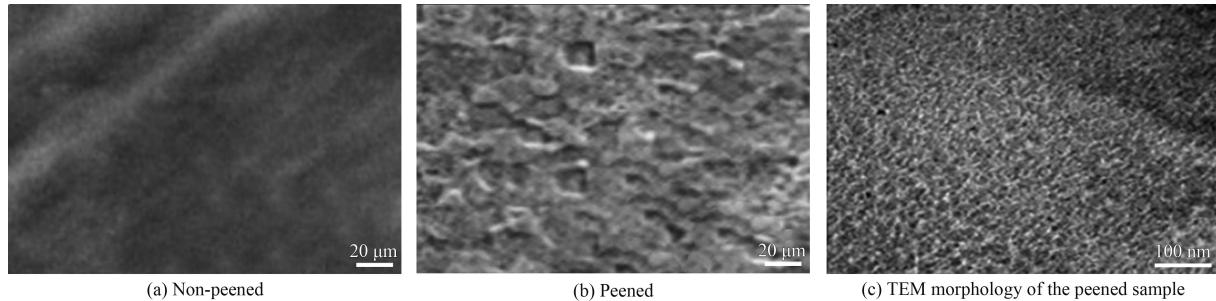


图1 45钢的表面显微形貌
Fig.1 Surface morphologies of 45 steel

为了进一步分析喷丸处理45钢表面纳米化改性层的结构,对喷丸处理试样进行透射电子显微分析,图1(c)为喷丸处理试样的TEM形貌。从图中可以观测到试样表面呈现出纳米细晶结构,晶粒为近似等轴状,均匀,其平均尺寸约21~25 nm。

图2所示的喷丸+Al⁺注入层的显微形貌仍呈现出凹坑、丘陵状,但与单一喷丸层相比,凹坑明显变浅,表面更加平整光滑。这是因为具有高能量的离子与材料表面发生碰撞,给材料表面带来压应力,在一定程度上缓解了材料表面的不平整程度,同时注入离子在材料表面不断积累,材料表面集聚的注入元素浓度增加,起到了填实材料表面凹坑及微裂纹的作用^[13-15],从而使喷丸层的表面粗糙度值降低。

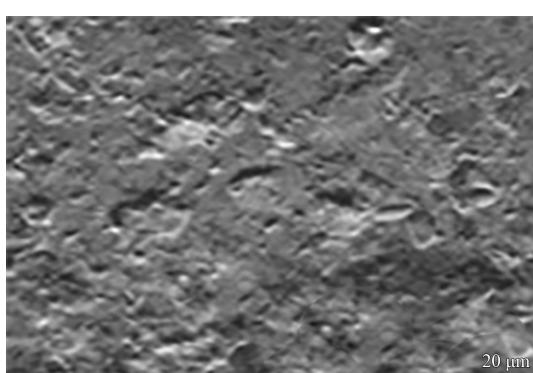


图2 45钢表面喷丸+Al⁺注入层的显微形貌

Fig.2 Surface morphology of the duplex modified layer with shot peening+Al⁺ implantation on 45 steel surface

为进一步分析喷丸+Al⁺注入层的微观结构,图3(a)(b)分别给出其TEM形貌的明场像和暗场像。可以发现,喷丸+Al⁺注入层的晶粒尺寸比较均匀,呈近似等轴状,平均晶粒尺寸约15~20 nm,晶粒比单一喷丸处理试样得到进一步细化,即离子注入有助于喷丸处理晶粒的细化。离子注入时,高能离子与基体表层再次经历碰撞、扩散、结合及湮灭,形成新纳米相,起到了二次细化晶粒的作用^[16-18]。从图3(a)明场相的选区电子衍射呈现出近似完整的环形,表明晶粒是随机取向的,这是因为喷丸撞击无方向性,在45钢表面产生大量纳米晶所致。

根据公式:

$$1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2 \quad (1)$$

$$RD = L\lambda \quad (2)$$

计算得到的衍射面从内到外依次为(110)、(200)、(112)和(220)等衍射面。同时,还可以观察到衍射斑点和宽化的衍射环,据此推断存在离子注入的第二相。

图4(a)(b)分别给出单一Al⁺注入和喷丸+Al⁺注入试样的截面形貌。可以发现,喷丸+Al⁺注入层深度约500 nm,且注入层深度变化较小,而单一Al⁺注入层深度约为497 nm,但深度变化较大,即喷丸处理虽未增加Al⁺注入层深度,但有助于Al⁺注入层深度的统一。

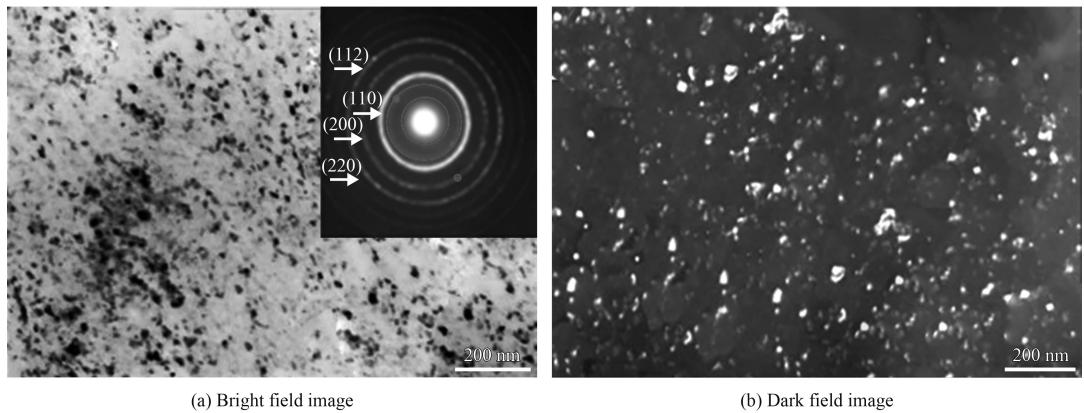
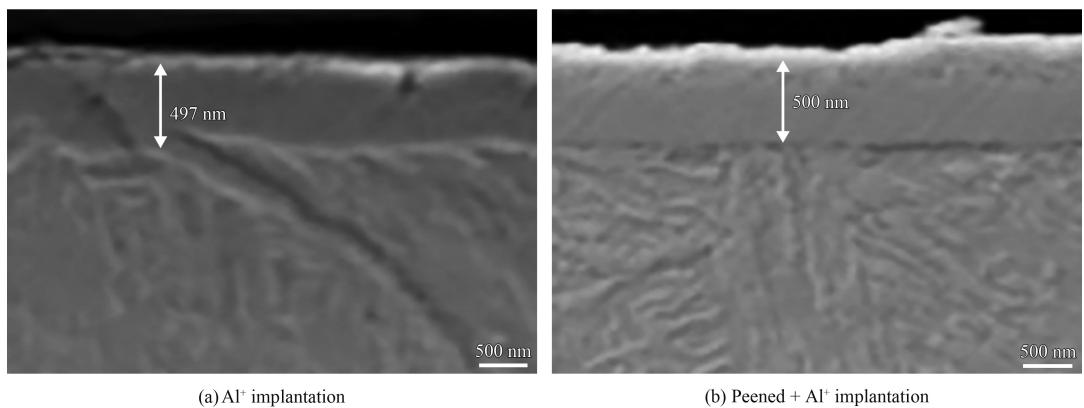
图 3 45 钢表面喷丸+Al⁺注入层的 TEM 形貌Fig.3 TEM morphologies of the duplex modified layer with shot-peening+Al⁺ implantation on 45 steel surface

图 4 45 钢注入层的截面形貌

Fig.4 Cross section morphologies of 45 steel

2.2 喷丸处理对显微硬度的影响

从图 5 所示的单一 Al⁺注入层和喷丸+Al⁺注入层显微硬度沿深度的变化曲线可以看出, 单一 Al⁺注入层显微硬度随深度的变化不明显, 近似为一条水平直线, 计算其平均值为 257 HV_{0.05}, 与 45 钢基体显微硬度相当, 即单一 Al⁺注入不能有效提高基体硬度, 这是因为注入离子含量低, 所形成合金化合物少, 未达到明显的弥散强化效果。喷丸+Al⁺注入层显微硬度在 10 μm 深度内达到最高值 505 HV_{0.05}, 随后在 150 μm 深度内逐渐降低, 最后降至与 45 钢基体的显微硬度相一致。喷丸处理时, 高速高能量喷丸持续撞击 45 钢表面, 使材料表面能量积聚增加, 组织致密度增大^[19], 晶粒细化, 晶界增多, 晶格缺陷浓度剧增, 从而使近表层硬度急剧提高。同时, 喷丸处理层为 Al⁺注入提供了更多的通道, 注入 Al⁺扩散增强, 注入元素浓度增大, 并由 EDS 能谱分析得: 铝元素在单一 Al⁺注入层中的含量(质量分

数, 下同)约为 3.7%, 在喷丸+Al⁺注入层中含量约为 4.2%, 即喷丸处理使注入铝元素含量提高了近 13.5%。这为表层硬度急剧提高的另一原因。但从试样显微硬度随深度变化关系可见, 喷丸处理纳米化层和离子注入层的深度都非常有限。

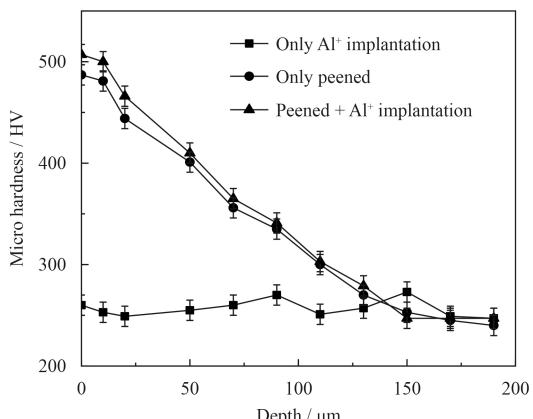


图 5 45 钢表面改性层的显微硬度

Fig.5 Micro-hardness of the modified layer on 45 steel surface

2.3 喷丸处理对抗高温氧化性能的影响

由图6所示的单一Al⁺注入层和喷丸+Al⁺注入层在600℃、200 h抗高温氧化试验中氧化增重曲线可知：在前50 h内，两种改性层的氧化增重曲线近似重合；50 h后，两条氧化增重曲线明显分开，单一Al⁺注入层的氧化速率显著加快，随时间延长近似呈现出线性增长趋势，测得其200 h时的氧化增重高达14.8 mg·cm⁻²。而喷丸+Al⁺注入层在50 h后的氧化增重曲线近似呈现出大开口的抛物线状，始终位于单一Al⁺注入层氧化增重曲线下方，即其氧化速率较慢，测得其200 h时的氧化增重为8.3 mg·cm⁻²，仅为单一Al⁺注入层的56.1%。

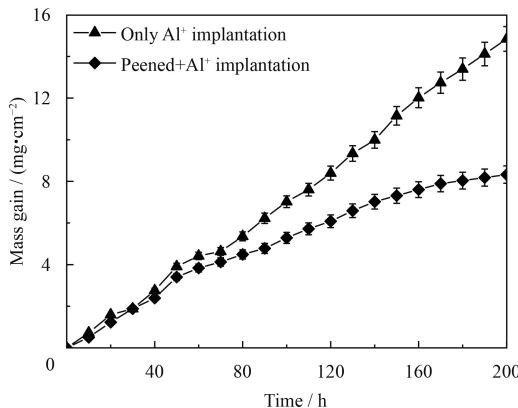


图6 45钢表面改性层的氧化增重曲线

Fig.6 Oxidation mass gain curves of the modified layer on 45 steel surface

单一Al⁺注入层在600℃的抗高温氧化过程中，试样表面虽光滑平整，但其组织疏松、不致密，氧原子较易到达试样表面，并渗入，形成疏松的Fe₃O₄相。同时，注入Al⁺含量低，所形成的氧化铝保护膜有限，故而其氧化速率快，氧化增重大。喷丸+Al⁺注入层经600℃、200 h的抗高温氧化后，其形貌仍为氧化前的凹坑、丘陵状，表层仍为纳米晶，结构致密，孔隙率较低，如图7所示。致密结构和低空隙率减少了氧原子渗入的通道，进而降低了其氧化速率。且喷丸处理使试样的晶格缺陷多，注入Al⁺又多处在晶格缺陷处，优先与氧结合形成高温下难熔的氧化铝保护膜，也一定程度上阻碍了氧原子的渗入，降低其氧化速率。且在喷丸+Al⁺注入层中的铝元素含量比单一Al⁺注入层提高了近13.5%，即所形成铝化物含量增多，在高温抗氧化试验中，铝原子释放出来

与氧形成的高温难熔氧化铝膜层增多，从而进一步阻止氧原子渗入氧化45钢基体。另外，高能离子、高速高能喷丸与45钢表层冲击、碰撞中形成的纳米晶结构会加速45钢表面的钝化，进而使其抗高温氧化能力增强。

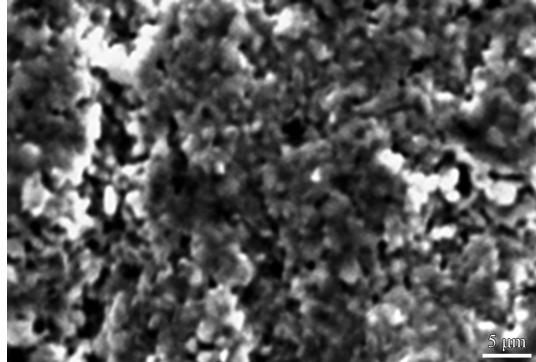


图7 45钢表面喷丸+Al⁺注入的氧化形貌

Fig.7 Oxidation morphology of the duplex modified layer with shot peening+Al⁺ implantation on 45 steel surface

3 结论

(1) 喷丸处理45钢表面呈现出凹坑、丘陵状，具有近似等轴状、晶粒尺寸约21~25 nm的纳米晶结构，Al⁺注入却使纳米晶尺寸降至15~20 nm；喷丸处理使试样表面粗糙度Ra值从0.42 μm增至1.15 μm。

(2) 喷丸处理使45钢表面Al⁺注入层的显微硬度从257 HV增至最高505 HV，使注入铝元素含量从3.7%增至4.2%，提高近13.5%，但Al⁺注入和喷丸强化层深度都非常有限。

(3) 喷丸处理使45钢表面Al⁺注入层的抗高温氧化性明显增强，氧化增重从14.8 mg·cm⁻²降至8.3 mg·cm⁻²，即喷丸处理在一定程度上增强了45钢表面Al⁺注入层的抗高温氧化能力。

参考文献

- [1] 孙浩,凌刚,李洪文,等.扫描间距对45钢激光熔凝强化组织性能的影响[J].农业工程学报,2011,27(2): 156-160.
- SUN H, LING G, LI H W, et al. Influence of scanning interval on microstructure and abrasive wear resistance of 45 steel by laser melting[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2011, 27(2): 156-160 (in Chinese).
- [2] WEI D. Research on the Microstructure and hardness of transformation hardening of 45 steel during electron beam scanning[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2012, 48(2): 127.

- [3] ZHANG J, YU H U, TAN X J, et al. Microstructure and high temperature tribological behavior of laser cladding Ni60A alloys coatings on 45 steel substrate[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, 25(5): 1525-1532.
- [4] 鄢旸, 张淇萱, 李才巨, 等. Mo离子注入对纯铜表面纳米层稳定性的影响[J]. *材料工程*, 2016, 44(8): 40-45.
XI Y, ZHANG Q X, LI J C, et al. Effect of Mo ion implantation on stability of nanocrystalline copper surface layers[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2016, 44(8): 40-45 (in Chinese).
- [5] AN Q C, FENG K, LV H P, et al. Effects of Al and N plasma immersion ion implantation on surface microhardness, oxidation resistance and antibacterial characteristics of Cu[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015(6): 1944-1949.
- [6] DONG M L, CUI X F, ZHANG Y H, et al. Vacuum carburization of 12Cr2Ni4A low carbon alloy steel with lanthanum and cerium ion implantation[J]. *Journal of Rare Earths*, 2017, 35(11): 1164-1170.
- [7] 李卫, 严世榕, 张乐. 表面喷丸强化处理对TC11钛合金疲劳性能的影响[J]. 表面技术, 2017(3): 184-188.
LI W, YAN S R, ZHANG L. Effects of surface shot peening strengthening on fatigue property of TC11 titanium alloy[J]. *Surface Technology*, 2017(3): 184-188 (in Chinese).
- [8] CHRISTENSENS T, ELAM J W, LEE B, et al. Nanoscale structure and morphology of atomic layer deposition platinum on SrTiO₃(001)[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 21(2009): 516-521.
- [9] LU K, LV J. Surface nano-crystallization (SNC) of metallic materials-presentation of the concept behind a new approach[J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 1999, 15(3): 193-197.
- [10] WONG K, DIA S. Nanotechnology in batteries[J]. *Journal of Energy Resources Technology*, 2017, 139(1): 014001.
- [11] 刘培生, 梁开明, 顾守仁, 等. 钴基合金铝化物涂层在高温氧化过程中的主要退化方式[J]. *材料工程*, 2001(3): 13-105.
LIU P H, LIANG K M, GU S R, et al. Main degradation way of aluminide coating on Co-base superalloys oxidized in air at high temperatures[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2001(3): 13-105 (in Chinese).
- [12] 马国佳, 刘亮, 武洪臣, 等. Al离子注入对SiC-C/SiC复合材料抗氧化性能影响研究[J]. *材料工程*, 2009(S1): 136-138.
MA G J, LIU L, WU H C, et al. Influence of Al ion implantation on the oxidation behavior of the SiC coated carbon fiber-reinforced SiC matrix composites[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2009(S1): 136-138 (in Chinese).
- [13] UGLOV V V, ANISHCHIK V M, VETUSHKA A M, et al. Structure and phase transformations of AISI M2 high-speed tool steel treated by PIII and subsequent compression plasma flows of nitrogen[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2004, 183(1): 35-44.
- [14] TAO N R, WANG Z B, TONG W P, et al. An investigation of surface nanocrystallization mechanism in Fe induced by surface mechanical attrition treatment[J]. *Acta Materialia*, 2002, 50(18): 4603-4616.
- [15] WANG Z B, TAO N R, TONG W P, et al. Diffusion of chromium in nanocrystalline iron produced by means of surface mechanical attrition treatment[J]. *Acta Materialia*, 2003, 51(14): 4319-4329.
- [16] WEI K X, LIU P, WEI W, et al. Microstructure and grain refining performance of equal-channel angular-pressed Al-5%Ti-1%B master alloy on pure aluminum[J]. *Applied Physics A*, 2016, 122(12): 1005.
- [17] EASTON M A, QIAN M, PRASAD A, et al. Recent advances in grain refinement of light metals and alloys[J]. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2016, 20(1): 13-24.
- [18] VOGELSBERGER M, WHITE S D M, HELMI A, et al. The fine-grained phase-space structure of cold dark matter haloes[J]. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 2018, 385(1): 236-254.
- [19] 王红星, 毛向阳, 沈彤, 等. 纳米TiC颗粒对Ni-TiC复合镀层组织与性能的影响[J]. *材料工程*, 2017, 45(1): 52-57.
WANG H X, MAO X Y, SHEN T, et al. Effect of nano-TiC particles on microstructure and properties of Ni-TiC composite coatings[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2017, 45(1): 52-57 (in Chinese).