

活性屏离子渗氮处理对球墨铸铁力学性能的影响

朱永刚^{1, 2}, 吕刚磊^{1, 2}, 张智辉³

(1. 郑州科技学院机械工程学院, 河南郑州 450064; 2. 河南省数字化智能装备工程研究中心, 河南郑州 450064; 3. 洛阳铁路信息工程学校, 河南洛阳 471900)

摘要: 活性屏离子渗氮 (ASPN) 处理可以扩大球墨铸铁的用途, 处理后的球墨铸铁有望在特殊载荷条件下使用。研究了 ASPN 处理对球墨铸铁力学性能的影响。利用 ASPN 处理, 在样品表面上形成氮化物层, 并且能在氮化物层内部进一步形成扩散层。 ASPN 处理中氮化层的厚度随着处理温度的升高而增加, 球墨铸铁的硬度、耐磨性和疲劳强度也随着处理温度升高而提高。

关键词: 活性屏; 等离子渗氮; 力学性能; 球墨铸铁

作者简介:

朱永刚 (1984-), 男, 硕士, 副教授, 研究方向为机械工程。电话: 0371-67860174, E-mail: 1424284965@qq.com

通讯作者:

吕刚磊, 男, 硕士, 副教授。电话: 0371-67899901, E-mail: 328993407@qq.com

中图分类号: TG143.5

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977 (2023) 07-0805-05

基金项目:

河南省高等学校重点科研项目 (24B460019; 24B460016); 河南省高等学校青年骨干教师培养计划。

收稿日期:

2022-08-12 收到初稿,

2022-10-09 收到修订稿。

等离子渗氮是在一定温度下一定介质中使氮原子渗入工件表层的化学热处理工艺。该化学热处理工艺是用于表面改性的方法之一^[1-4]。在等离子渗氮中, 待处理的材料由离子的碰撞能量加热, 所以不需要外部加热装置, 且处理时间短。由于等离子渗氮利用的是氮和氢资源, 没有使用有毒物质, 且在等离子渗氮中, 待处理材料的表面温度升高, 其表面通过气体的溅射作用而实现表面改性, 消耗的能量和气体较少, 对环境没有污染, 因此利用等离子活性氮渗氮的方法经济适用。但是由于电流被直接施加到待处理的材料上, 在处理过程中可能出现边缘效应、电弧和空心阴极放电等缺陷。因此, 一种被称为活性屏离子渗氮 (ASPN) 的新技术被开发出来^[5-18]。在 ASPN 中, 物料周围放置一个网状金属网作为阴极, 炉壁作为阳极, 要处理的材料是绝缘的, 在阴极和阳极之间施加电压, 在炉壁和筛网之间产生辉光放电, 而不是在待处理材料的表面上产生的, 氮气扩散到待处理的材料中, 所以除了氮分子、原子、离子和电子之外, 氮化物存在于筛网表面上形成等离子体。在筛网上形成的氮化物等离子体通过炉子中的气流到达待处理材料的表面, 然后氮原子扩散到待处理材料中, 不会发生边缘效应、电弧和空心阴极放电。

已有技术人员尝试研究了 ASPN 处理对不锈钢的硬度和耐磨性^[6, 9, 10]的影响。 ASPN 处理后氮化物层的形成也提高了奥氏体不锈钢的疲劳强度^[19-20]。球墨铸铁是一种用途广泛的材料, 由于 ASPN 处理可以在相对较低的温度下进行, 热效应引起的结构变化或变形很小, 并且可以在短时间内获得致密的硬化层, 通过应用 ASPN 处理, 扩大了球墨铸铁的用途, 并有望在特殊载荷条件下使用。然而, 迄今为止还没有 ASPN 处理在铸铁中应用的报道。因此, 本研究在对球墨铸铁 FCD400 进行 ASPN 处理后, 研究 ASPN 处理对球墨铸铁 FCD400 力学性能的影响。

1 试验材料和方法

试验用球墨铸铁 FCD400 是由东莞市德标金属材料有限公司供应, 球墨铸铁 FCD400 是属于铁素体球墨铸铁, 球墨铸铁 FCD400 的化学成分如表 1 所示。三种类型的板型样品: (1) 用于组织观察的 10 mm × 20 mm × 5 mm, (2) 用于磨损试验的 20 mm × 40 mm × 5 mm, (3) 用于腐蚀试验的 15 mm × 20 mm × 5 mm 和 $\Phi 15$ mm 圆

表1 球墨铸铁FCD400的化学成分
Table 1 Chemical composition of nodular cast iron FCD400

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ti	Fe
3.5	3.0	0.6	0.02	0.01	0.1	0.1	其余

棒样品。

用于活性等离子渗氮 (ASPN) 处理的装置示意图, 如图1所示。使用直流等离子渗氮设备进行 ASPN 处理。将样品置于绝缘状态的试样台上, 并在其周围放置由网状 SUS304 制成的直径 170 mm, 高 220 mm 的筛网)。 ASPN 处理温度为 783~843 K, 压力为 100 Pa, N_2/H_2 比为 1:1, 处理时间为 4 h。

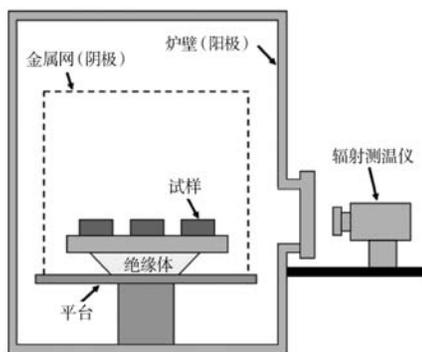


图1 活性等离子渗氮 (ASPN) 处理的装置示意图

Fig. 1 Schematic of device used for active screen plasma nitriding (ASPN) treatment

在磨料磨损试验中, 包覆 $600^\#SiC$ 砂纸的磨轮在 6.4 N 的载荷下相对往复运动的样品表面旋转。磨轮旋转 0.9° , 样品往复运动一个周期, 为了确保样品表面始终与新鲜磨料接触。即磨轮旋转一周, 样品往复运动 400 个周期后更换砂纸, 样品的磨损量通过电子秤测量, 样品每往复运动 200 次测量 1 次。每个样品 3 次, 以确定磨损量。旋转弯曲疲劳试验在 3 400 rpm 的转速下进行。当样品被重复施加 10^7 次应力时也没有断裂的应力被定义为疲劳强度, 将不同大小的应力施加到圆棒样品上, 样品旋转并承受一弯矩, 产生弯矩的力恒定不变且不转动, 测量直到样品断裂的重复次数, 样品抛光处理, 用颗粒逐渐减小的不同砂纸去磨掉 0.025 mm 加工余量, 推荐最终抛光方向应沿着试样轴线, 样品的表面平均粗糙度 Ra 应小于 $0.2 \mu m$ 。所有施加弯矩的误差应在 $\pm 1\%$ 以内。试验过程中应避免试样震动。为了研究通过 ASPN 处理获得的氮化物层的耐腐蚀性, 在具有最厚氮化物层的板型样品上进行腐蚀试验。腐蚀液由 300 毫升 10% 的盐酸、300 毫升 10% 的硫酸、300 毫升 20% 的硝酸配置而成, 将 ASPN 处理的样品浸入腐蚀液中 5 h。

通过使用 PANalytical X'Pert X 射线衍射仪 $Cu K_\alpha$ 靶

($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$) 测试 ASPN 处理的试样 X 射线衍射图, 使用日本 JEOL, JSM-6060LV 进行横断面扫描电镜 (SEM) 观察, 使用日本 JEOL, JXA-8800 电子探针进行显微分析, 使用 GD-Profilier2 进行辉光放电光谱法 (GDS) 分析, 使用日本 Matsuzawa, MXT50 进行维氏显微硬度测试, 使用日本 Suga, NUS-ISO-3 进行磨料磨损测试和使用日本 Shimadzu, H-6 进行旋转弯曲疲劳试验。

2 试验结果分析

未经处理和 ASPN 处理的板型样品的 X 射线衍射图, 如图 2 所示。在 ASPN 处理的样品中检测到 $Fe_{2,3}N$ 和 Fe_4N 的衍射峰。随着处理温度的升高, α -Fe 对应的衍射峰强度降低, $Fe_{2,3}N$ 对应的衍射峰强度相对增加。这是随着处理温度的升高, 氮化层变得更厚的结果。

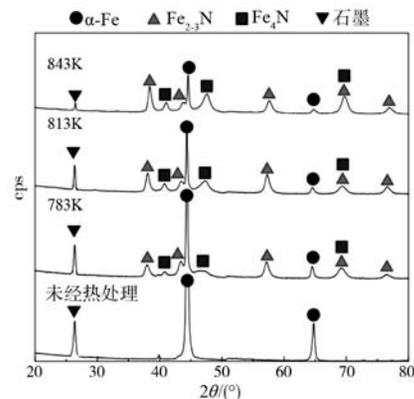


图2 ASPN 处理板型样品的 x 射线衍射图

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of ASPN-treated plate samples

未经处理和 ASPN 处理的板型样品横截面的 SEM 图像, 如图 3 所示。由电子探针显微分析仪获得的 ASPN 处理的板型样品的 COMP 及 TOPO 图像, 如图 4 所示。样品在 ASPN 处理中, 其中的氮由于被浓缩, 在表面上形成不同于基体材料的渗氮层, 经 783、813 和 843 K 不同温度渗氮后, 该渗氮层的厚度分别为 1.9、2.8 和 $4.6 \mu m$, 表明厚度随着渗氮处理温度的升高而增加。

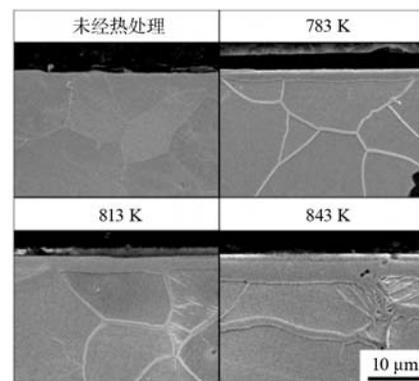


图3 ASPN 处理板型样品的横截面 SEM 图像

Fig. 3 Cross-sectional SEM images of ASPN-treated plate samples

根据图2所示的X射线衍射图,该层是由 $\text{Fe}_{2.3}\text{N}$ 和 Fe_4N 组成的氮化物层。还观察到 $\alpha\text{-Fe}$ 的衍射峰强度随着处理温度的升高而降低,而 $\text{Fe}_{2.3}\text{N}$ 的衍射峰强度相对增加,如图2所示,随着处理温度的升高会形成更厚的氮化物层。原因是处理温度的升高增加了金属网表面上的溅射量,增加了作为氮源的沉积物以及氮的扩散速率;并且在氮化物层内部,氮沿着晶界富集,氮化物沿着晶界形成,存在扩散层。前人研究的 H_2 和 NH_3 混合气体中在803 K下氮化10 h的铁素体球墨铸铁FCD400自由基的氮化物层为 $2\sim 3\ \mu\text{m}$ ^[20]。而本研究中的处理时间为4 h,但是在783和813 K下处理的样品的氮化层厚度与自由基氮化样品的氮化层厚度相似。体现了活性屏离子渗氮处理的优越性。

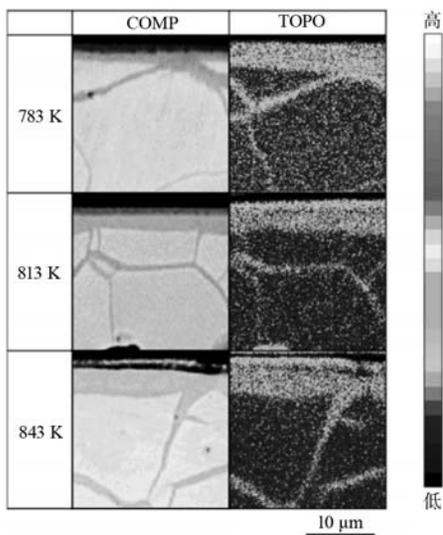


图4 ASPN处理的板型样品的COMP及TOPO图像

Fig. 4 COMP and TOPO images of ASPN-treated plate samples

ASPN处理的板型样品的辉光放电光谱法分析(GDS)结果,如图5所示。ASPN处理的样品表面上的存在较高浓度氮原子,并且随着处理温度的升高,氮原子进一步向内部扩散。在所有ASPN处理过的样品中,氮浓度在离表面 $10\ \mu\text{m}$ 左右的范围内急剧下降。在每个样品中,氮浓度显著降低的位置与图3中存在的氮

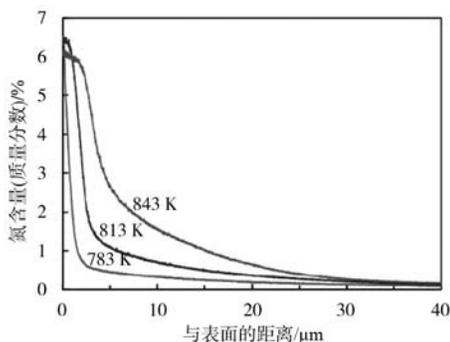


图5 ASPN处理板型样品的GDS分析

Fig. 5 GDS analysis of ASPN-treated plate samples

化物层的厚度一致。

根据ASPN处理的样品在氮化物层内部区域的GDS分析结果,在783、813和843 K的处理温度下,氮分别扩散到大约 $18\ \mu\text{m}$ 、 $25\ \mu\text{m}$ 和 $30\ \mu\text{m}$ 的深度。根据该结果,在该研究获得的氮化物层的总厚度(氮化物和扩散层的组合层的厚度)最大约 $30\ \mu\text{m}$ 。此外,据前人研究结果,自由基氮化样品的氮化物层的总厚度为 $10\sim 15\ \mu\text{m}$ ^[20],本研究通过在843 K下对铁素体球墨铸铁进行等离子渗氮的处理4 h而获得。因此,证实了通过ASPN处理的样品其扩散层比自由基氮化样品的扩散层($15\ \mu\text{m}$)厚。

ASPN处理板型样品的表面硬度,如图6所示。ASPN处理提高了表面硬度,归因于表面形成的氮化物层(由氮化物和扩散层组成的组合层)。随着处理温度的升高,氮化物层厚度增加,表面硬度增加。在图4中,ASPN处理的样品的氮化物层上,存在厚度为 $1.0\sim 1.5\ \mu\text{m}$ 的富氮层,并且富氮层是由从活性屏溅射的氮化物组成的沉积层。通过应用ASPN处理,氮从沉积层扩散至球墨铸铁的表面,形成氮化物层^[20]。

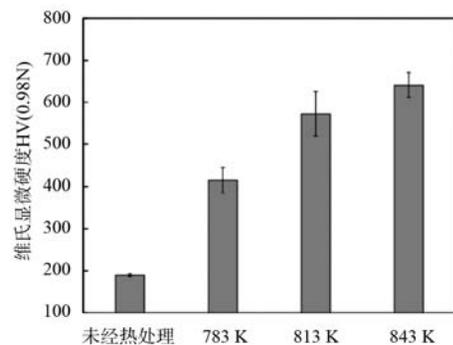


图6 ASPN处理板型样品的表面硬度

Fig. 6 Surface hardness of ASPN-treated plate samples

ASPN处理板型样品的横截面硬度,如图7所示。所有ASPN处理的样品的硬度从表面到内部呈降低趋势。在靠近表面的区域,随着处理温度的升高,硬度提高。处理温度越高,靠近表面的氮浓度越高,导致形成更硬的扩散层(图5)。ASPN处理样品的硬度与自由基氮化样品的硬度(HV 740)大致相同^[20]。

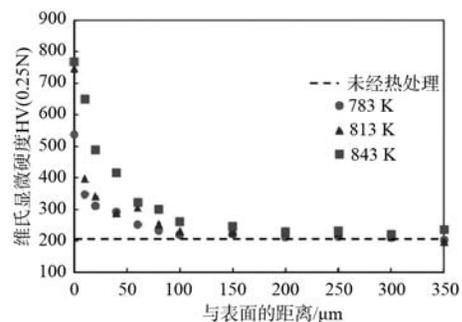


图7 ASPN处理板型样品的横截面硬度

Fig. 7 Cross-sectional hardness of ASPN-treated plate samples

ASP处理板型样品的磨料磨损试验结果如图8所示。随着ASP处理温度的升高，硬质氮化物层变得更厚，硬化层深度的增加，球墨铸铁的磨损量降低，耐磨性提高，如图7所示。

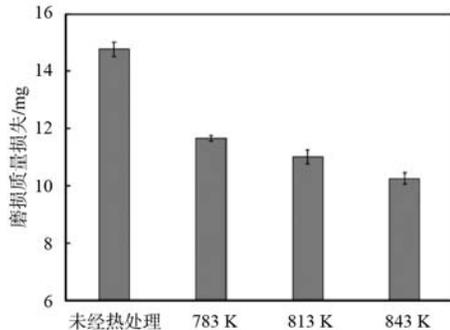


图8 ASPN处理板型样品的磨料磨损试验结果

Fig. 8 Abrasive wear test results of ASPN-treated plate samples

浸泡在酸中后ASP处理的样品的横截面SEM图像如图9所示。在未经处理的样品表面上观察到严重的腐蚀及不均匀腐蚀的现象，ASP处理后，在表面上形成氮化物层是提高球墨铸铁耐腐蚀性，样品只有轻微腐蚀，并且没有不均匀腐蚀的现象的发生。

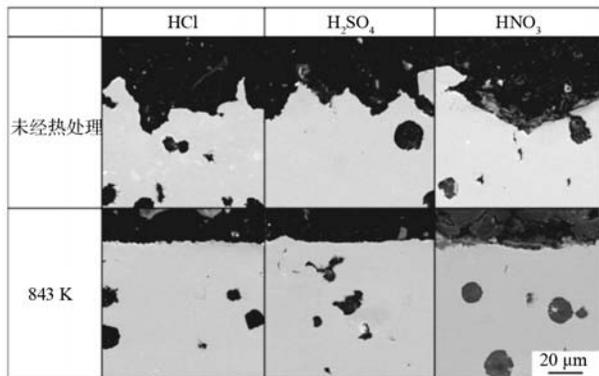


图9 浸泡在1N HCl、H₂SO₄和HNO₃中的ASP处理样品的横截面SEM图像

Fig. 9 Cross-sectional SEM images of ASPN-treated samples after immersion in 1N HCl, H₂SO₄ and HNO₃

ASP处理的圆棒样品的疲劳强度，如图10所示。未经处理和ASP处理样品的断裂表面的SEM图像如图11所示。从图10可以观察到ASP处理提高了疲劳强度。随着处理温度的升高，疲劳强度增加。从图11可以观察到在旋转弯曲疲劳试验中，未经处理和ASP处理的样品都发生了脆性断裂，在未经处理样品的表面附近存在准解理断裂表面，而在ASP处理的样品中观察到韧窝断裂。通常断裂是从微收缩或异常石墨开始的，如果样品有表面裂纹，在应力作用下从试样表面

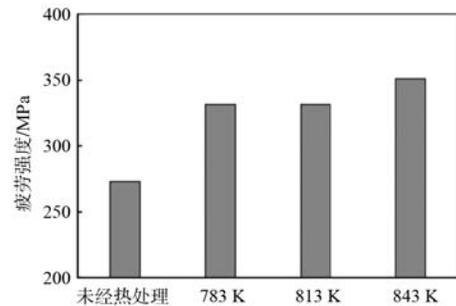


图10 ASPN处理的圆棒试样的疲劳强度

Fig. 10 Fatigue strength of ASPN-treated round bar samples

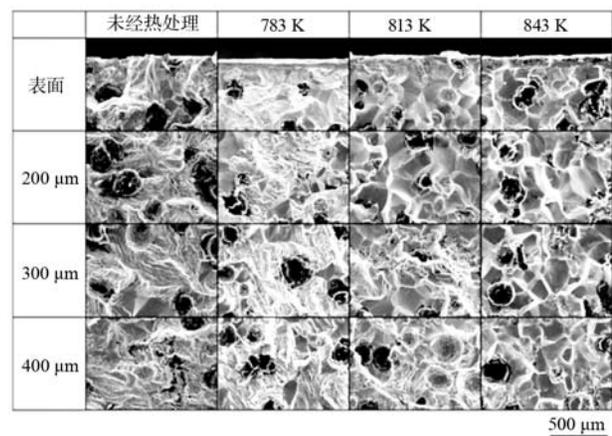


图11 ASPN处理样品断口的SE图像

Fig. 11 SE images of fracture surface of ASPN-treated samples

发生断裂，提高疲劳强度，需要抑制了表面裂纹的产生。适当增加样品中硬化层和扩散层，可以抑制了表面裂纹的产生。随着ASP处理温度的升高，样品中硬化层和扩散层越来越厚，样品的表面附近不存在准解理断裂表面，旋转弯曲疲劳试验中，应力会在样品内部不断地均匀分布，这种脆性断裂称为韧窝断裂。从而增加其疲劳强度。

3 结论

(1) 通过ASP处理，在样品表面上形成氮化物层，并且在氮化物层内部进一步形成扩散层；氮化物层的厚度随着处理温度的升高而增加。

(2) 试样硬度随着ASP处理温度的升高而增加；耐磨性随着ASP处理温度的升高而提高；疲劳强度随着ASP处理温度的升高而增加。

(3) 未经处理的样品表面被严重的腐蚀且腐蚀呈不均匀分布，而ASP处理后的样品有轻微腐蚀，且没有发现不均匀腐蚀的现象。

参考文献:

- [1] 郭俊文, 田林海, 林乃, 等. 活性屏与工件的距离对40Cr钢活性屏离子渗氮行为的影响 [J]. 中国表面工程, 2014, 27 (3): 31-37.
- [2] 缪跃琼, 高玉新, 郑少梅, 等. 304不锈钢双活性屏离子渗氮 [J]. 表面技术, 2016, 45 (4): 95-98.
- [3] 李杨, 何永勇, 朱宜杰, 等. 2Cr13马氏体不锈钢活性屏离子渗氮技术 [J]. 金属热处理, 2017, 42 (5): 163-167.
- [4] 张勇, 赵慧丽, 朱彦军, 等. 纯氮气氛下活性屏离子渗氮处理及其影响因素 [J]. 热加工工艺, 2008 (16): 71-73.
- [5] 赵慧丽, 刘玲, 朱彦军, 等. 高速钢的活性屏离子渗氮 [J]. 热加工工艺, 2008 (10): 71-73.
- [6] 赵程, 王礼, 银韩莉, 等. 工件电位对奥氏体不锈钢活性屏离子渗氮的影响 [J]. 金属热处理, 2007 (11): 42-45.
- [7] 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.
- [8] KONEČNÁR, NICOLETTO G, MAJEROVÁ V, et al. Influence of nitriding on the fatigue behavior and fracture micromechanisms of nodular cast iron [J]. Strength Mater., 2008, 40: 75-78.
- [9] ROLINSKI E, KONIECZNY A, SHARP G. Nature of surface changes in stamping tools of gray and ductile cast iron during gas and plasma nitrocarburizing [J]. J. Mater. Eng. Perform., 2009, 18: 1052-1059.
- [10] ZHAO C, LI C X, DONG H, et al. Study on the active screen plasma nitriding and its nitriding mechanism [J]. Surf. Coat. Technol., 2006, 201: 2320-2325.
- [11] LI C X, BELL T. Sliding wear properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel [J]. Wear, 2004, 256: 1144-1152.
- [12] GALLO S C, DONG H. On the fundamental mechanisms of active screen plasma nitriding [J]. Vacuum, 2009, 84, 321-325.
- [13] AHANGARANIA S, MAHBOUBIB F, SABOURA A R. Effects of various nitriding parameters on active screen plasma nitriding behavior of a low-alloy steel [J]. Vacuum, 2006, 80: 1032-1037.
- [14] GALLO S C, DONG H. New insights into the mechanism of low-temperature active-screen plasma nitriding of austenitic stainless steel [J]. Scr. Mater., 2012, 67: 89-91.
- [15] LI Y, HE Y, XIU J, et al. Wear and corrosion properties of AISI 420 martensitic stainless steel treated by active screen plasma nitriding [J]. Surf. Coat. Technol., 2017, 329: 184-192.
- [16] LIN K, LI X, DONG H, et al. Nitrogen mass transfer and surface layer formation during the active screen plasma nitriding of austenitic stainless steels [J]. Vacuum, 2018, 148: 224-229.
- [17] PINTAUDE G, ROVANI A C, KLEIN DAS NEVES J C, et al. Wear and corrosion resistances of active screen plasma-nitrided duplex stainless steels [J]. J. Mater. Eng. Perform., 2019, 28: 3673-3682.
- [18] HOSHIYAMA Y, MIZOBATA R, MIYAKE H. Mechanical properties of austenitic stainless steel treated by active screen plasma nitriding [J]. Surf. Coat. Technol., 2016, 307: 1041-1044.
- [19] HOSHIYAMA Y, TAKATERA R, MARUOKA T. Effect of active screen plasma nitriding on fatigue characteristics of austenitic stainless steel [J]. Mater. Trans. 2019, 60: 1638-1642.
- [20] MORINO K, NISHIMURA F, KAWAGOISHI N. Fatigue strength of radical nitrided spheroidal graphite cast Iron [J]. Key Eng. Mater., 2011, 488-489: 238-241.

Effect of Active Screen Plasma Nitriding Treatment on Mechanical Properties of Spheroidal Graphite Cast Iron

ZHU Yong-gang^{1,2}, LÜ Gang-lei^{1,2}, ZHANG Zhi-hui³

(1. School of Mechanical Engineering, Zhengzhou Institute of Technology, Zhengzhou 450064, Henan, China; 2. Henan Digital Intelligent Equipment Engineering Research Center, Zhengzhou 450064, Henan, China; 3. Luoyang Railway Information Engineering School, Luoyang 471900, Henan, China)

Abstract:

By applying active screen plasma nitriding (ASPN) treatment, the use of nodular cast iron was expanded, and it can be expected to be used under special load conditions. In this study, we evaluated the effect of ASPN treatment on the mechanical properties of spheroidal graphite cast iron. With ASPN treatment, a nitride layer was formed on the sample surface and a diffusion layer was formed further inside the nitride layer. During the ASPN processing, the thickness of nitride layer increased as the treatment temperature increased. The hardness, wear resistance and fatigue strength of nodular cast iron will increase with the increase of treatment temperature.

Key words:

active screen; plasma nitriding; mechanical properties; spheroidal graphite cast iron