

# 铸铁表面液相微弧放电等离子体碳氮共渗研究

李俊雄, 周仁武, 刘建蒂, 杨思泽

(厦门大学 物理与机电工程学院; 福建省等离子体与磁共振研究重点实验室, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 采用液相微弧等离子体电解碳氮共渗技术, 在乙酰胺甘油水溶液体系下对铸铁进行了碳氮共渗处理。采用扫描电镜观察、XRD 物相分析、显微硬度测试、电化学腐蚀分析等方法探讨了不同渗透时间对渗透效果的影响。实验结果表明在 700V 下处理数分钟即可获得良好的渗透层, 处理时间以 2min 为最佳, 如果处理时间过长, 则会导致渗透层性能恶化。结果表明, 采用液相等离子体电解碳氮共渗技术, 在很短时间内就能在基底的表面形成一层由碳铁和氮铁化合物组成的碳氮共渗层。处理时间较短时, 基底温度较低, 渗氮是主要过程。而随着处理时间增加, 基底的温度上升, 渗碳是主要过程。经过处理的铸铁材料的硬度得到了显著提高, 同时也大大改善了其抗腐蚀性能和耐磨性能。

**关键词:** 铸铁; 液相微弧放电; 耐腐蚀性; 硬度

DOI: 10.16640/j.cnki.37-1222/t.2016.07.28

## 1 引言

钢铁材料一般都是从表面开始磨损和腐蚀的, 气体碳氮共渗表面改性技术长期是钢铁表面机械性能强化的主要手段。碳氮共渗工艺有广泛应用的领域有航空航天、军工、电子、汽车、船舶等, 如航空航天领域直升机传动系统的齿轮轴、主动齿轮等重要零件, 航空发动机, 军工领域的坦克、装甲车、汽车领域的汽车变速箱齿轮等各种重要零件的表面处理<sup>[1]</sup>。但这些传统工艺面临如下难题: 需要在低真空的条件下进行、工艺成本高、所需生产周期长、生产效率低、耗能大。为此, 本文寻求一种新的表面处理技术——液相微弧等离子体电解碳氮共渗技术。在特定的电解液中, 若将适当的电压施加在阴阳两极间, 可以看到电解液中发生弧光放电现象。放电过程电解液中会产生等离子体, 一种不同于固态、液态和气态的物质第四态。基本原理是: 将一定的电压施加在阴阳两极, 电解液和电极界面处因而产生一定的电势差, 利用电势突变的电势差产生的高电场强度注入活性元素, 电解液电极界面处的气泡气体、钝化膜等电介质被击穿, 电极表面发生局部、瞬间的高温反应, 伴随着复杂的物理、化学反应, 特定性能的渗透层会形成于电极表面。该技术在特定的电解液中处理几十秒到几分钟即可获得高硬度、耐腐蚀、耐磨的渗透薄膜层, 近年来受到大家的广泛关注并研究, 主要有如下优点: 在开放的大气环境下即可操作、不需要传统的真空方法, 处理过程效率高、工艺简单、能耗低, 很有发展前景。

## 2 实验和分析手段

### 2.1 实验材料及设备

液相微弧等离子体电解碳氮共渗的装置简图, 由电源系统、共渗槽、电解液冷却系统组成。我们选用乙酰胺和丙三醇的水溶液作为电解液, 乙酰胺主要作为 N 源而丙三醇则作为 C 源, 由于有机化合物的导电能力较差, 为了形成稳定的放电电弧, 需要添加少量的易溶盐 (NaCl) 来提高电解液的导电性。在本实验中所使用电源为 MAO-50D 型直流脉冲电源电源阳极接铸铁样品, 电源阴极接不锈钢容器, 电流固定为 3A, 电压约为 700V, 频率为 100Hz, 占空比为 25%。铸铁材料经线切割成尺寸为 10mm×10mm×2mm 的片状样品。样品按下列过程处理: 超声波清洗 → SiC 水磨砂纸打磨 (依次从 300 # 到 1200 #) → 去离子水清洗 → 碳氮共渗 → 去离子水清洗 → 干燥。

### 2.2 分析测试手段

使用 Hitachi SU-70 型扫描电子显微镜观察碳氮共渗层的薄膜的表面及形貌。每个样品分别用低倍 (整体形貌) 和高倍 (局部放大) 对比观察。使用 Rigaku Ultima IV 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析样品薄膜的相组成, 衍射条件为: 采用 Cu 靶, 扫描速度为 2°/min, 电子加速电压为 30 kV, 电流为 20 mA,  $2\theta = 10^\circ \sim 85^\circ$ 。使用 MHV-2000ZC 型显微硬度计测试样品的硬度, 选择的载荷为 25 g。表面粗糙度和磨损率用 AEP 公司生产的 NanoMap-D 双模式 3D 形

min, 与使用值差异很小, 可满足要求。圆锥收敛性喷嘴的收缩角  $\alpha=13^\circ$  时有效靶距最大, 喷嘴的效率较高; 同时  $l/d$  为 2~4 时为最佳值, 本文取  $l/d=3$ ;  $L \geq (5 \sim 7)d$ , 取  $L=6d$ 。

## 3 结语

通过计算得出水射流系统的压力和流量分别为 40MPa、200L/min, 圆锥收敛性喷嘴出口直径为 5mm。为提高水射流疏通抽采孔的作业效率, 建议可改用三维旋转水射流喷嘴, 如带叶轮导向角喷嘴和加旋流槽喷嘴, 还能大幅降低破煤门限压力, 节约泵站能量的浪费。

## 参考文献:

- [1] 穆朝民, 吴阳阳. 高压水射流冲击下煤体破碎强度的确定 [J]. 应用力学学报, 2013, 3(30): 451-456.
- [2] 陈玉凡. 高压水射流清洗系统中喷嘴能量的转化和利用 [J]. 清洗世界, 2010, 26(01): 1-3.
- [3] 薛胜雄等. 高压水射流技术工程 [M]. 合肥: 合肥工业大学出版社, 2006: 225-226.
- [4] 王耀锋. 三维旋转水射流扩孔与压裂增透技术工艺参数研究 [J]. 煤矿安全, 2012, 43(07): 4-7.
- [5] 范迎春. 水力冲孔强化瓦斯预抽区域防突技术研究 [D]. 河南: 河南理工大学, 2012: 49-51.

貌仪来表征,采用白光干涉非接触扫描模式。摩擦磨损测试使用的是 MS-T3000 摩擦磨损试验机,对磨球为  $\Phi 3$  的钢球。摩擦磨损测试选择的工作参数为:转速 400 r/min,时间为 30 min,载荷为 200 g。电化学腐蚀测试采用的是 EG & G 公司生产的 Model 283 电化学系统。电解池为三电极系统,浸泡液为 3.5% 的 NaCl 溶液,工作电极为测试薄膜,非工作面使用 AB 胶密封。辅助电极为铂电极。参比电极是饱和甘汞电极 (SCE)。测量时电位扫描范围为 -0.2 V 到 +0.2 V,扫描速度为 0.002 V/s。

### 3 实验结果及分析

#### 3.1 碳氮共渗层的 SEM 分析

液相微弧等离子体电解碳氮共渗是一个包含电化学、热化学及离子体化学反应的复杂过程。吕国华、庞华等人做的研究测出来共渗层厚度达到了  $20 \mu\text{m}^{[2]}$ 。下面主要分析了处理时间对碳氮共渗层的形貌的影响。没有处理的对照组表面光滑,扫描电镜放大之后有少量组织缺陷,而处理后的样品可以看到其微小裂纹、球凸起和凹坑、局部的大黑点。高倍放大有明显的裂纹,这是放电击穿铸铁表面注入内部组织形成的放电通道。凹凸状是等离子体气泡轰击的作用。局部的大黑点是因为放电后期薄膜达到一定厚度,样品电阻增大,放电由分散变为局部、集中的少数位置,单个火花放电所产生的局部高温足以在火花放电局部造成试样表面的熔化。

#### 3.2 碳氮共渗层的相结构分析

基底样品 (0 s) 通过 HIGH SCORE 软件分析物相可知是 Fe 的立方 (Cubic) 相,对应的峰为  $2\theta = 44.765, 65.166, 82.531^\circ$ 。处理 30 s 后,出现了含有 C、N 元素的新相,如六方晶系 (Hexagonal) 的  $\text{Fe}_3\text{N}_{10}$ , 属氮铁化物 (Iron nitride - epsilon), 它所对应的主峰为  $2\theta = 44.479$  和  $77.854^\circ$ 。另外还有斜方晶系 (Orthorhombic) 的  $\text{Fe}_2\text{C}_{10}$ , 属于碳铁化物,它的最强峰为  $2\theta = 26.471^\circ$ , 其余的相还有  $\text{FeN}_{0.0935}$ 。处理 60 s 后,可以看出新出现了 FeC 相,说明渗碳浓度增大。与此同时,也可以看到  $\text{Fe}_3\text{N}_{10}$  等氮铁化物的相,渗氮过程明显。然而,随着处理时间的增加,比如处理 90 s 后,  $2\theta = 77.85^\circ$  处的  $\text{Fe}_3\text{N}_{10}$  相明显消失,而又新生成  $\text{Fe}_2\text{C}$  相,渗氮减弱,渗碳增强,说明处理时间增加时,基底的温度上升,渗碳是主要过程,碳含量增加,材料表现出更好的硬度和耐磨性等机械性能<sup>[3]</sup>。而处理时间较短时,基底温度较低,渗氮是主要过程,因而适当的处理时间,材料会表现出更好的耐腐蚀性能。

#### 3.3 碳氮共渗层的电化学腐蚀测试分析

与耐腐蚀性相关的两个主要参数是腐蚀电流密度和极化电阻。腐蚀电流密度越小,耐腐蚀性越好;极化电阻越大,耐腐蚀性越好。基底经过液相微弧等离子体电解碳氮共渗技术处理之后,其耐腐蚀性得到了有效提高。比较不同处理时间下的碳氮共渗层的极化曲线,我们发现基底经过 60 s 的处理,其腐蚀电流密度为  $1.453 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ , 为所有处理样品中最小的,另外我们同时也可以看到处理 60 s 后极化电阻为 180.9 ohm, 为所有处理样品中最大的,从而也是所有测试结果中耐腐蚀性能最好的。基底经过 60 s 的碳氮共渗处理表现出很好的耐腐蚀性能,这与它的结构是密不可分的,其 X 射线分析也表明含有  $\text{Fe}_3\text{N}_{10}$  氮铁化物的相<sup>[1]</sup>。前文在 XRD 物相分析时阐述了温度决定了渗碳和渗氮哪个为主要过程。在液相微弧等离子体电解碳氮共渗过程有两个过程同时进行,即渗氮反应与渗碳反应,当基底及周围环境的温度低时,渗氮过程占主导地位。当基底及周围环境的温度高时,渗碳过程占主导地位。另一方面,如果温度低于  $500 - 600^\circ\text{C}$ , 渗氮过程占主导地位。当基底温度低于  $400 - 500^\circ\text{C}$  时,具有强耐腐蚀性能的 S - m - or s' 相产生,温度对耐腐蚀性能的这

一影响已在直流等离子体渗氮、离子渗氮及等离子体离子注入中报道过。因此,增加处理时间导致渗氮不再处于主导地位,N 元素含量下降,相应的共渗层的耐腐蚀性降低。在电压稳定在 700 V 的条件下,要想得到具有最好的耐腐蚀性的渗透层只需处理 60 s 即可。因此,只需极短时间,具有良好的耐腐蚀性的碳氮共渗层即可由液相微弧等离子体电解碳氮共渗技术完成。此外,液相微弧等离子体电解碳氮共渗技术不需要真空系统,具有高的处理效率及工件的连续加工能力。

#### 3.4 碳氮共渗层的维氏硬度及摩擦磨损测试分析

在薄膜材料的机械性能的评价方法中,维氏硬度表征是一种常用而简便的方法。材料的硬度与其耐磨性密切相关,在维氏硬度测试中,使用了 25 g 的载荷进行了测试,保荷时间为 15 s。由图 7 可以得出,基底的硬度为  $468.3 \text{ HV}$ ,而被处理了 120 s 的样品的硬度为  $712.6 \text{ HV}$ 。显然,随着处理时间的增加,样品的硬度增加,这是因为高含量的高硬度的碳元素扩散渗透到基底,而渗碳层积累与渗碳过程越来越占主导、越来越明显相关。

处理时间对样品的表面形貌有显著影响,在一定的处理电压下,随着处理时间的延长,样品表面粗糙度增大。在摩擦试验中,处理过的样品的平均摩擦系数都要比没有处理的基底略低,这可能是由于表面丰富的渗碳氮层具有润滑的作用。

因为材料的耐磨性和硬度相关,硬度越高表现出越好的耐磨性。通过实验数据也可以证明,经过液相微弧等离子体电解碳氮共渗技术处理之后,材料的磨损率明显的降低了,从 21.53 降到了 5.43,这是因为渗透层大量碳元素增强了其机械性能。

### 4 结论

我们采用液相等离子体对铸铁材料进行了碳氮共渗处理,在其表面得到碳氮共渗层。实验结果表明:采用液相等离子体电解碳氮共渗技术,在很短时间内即可在基底表面形成碳氮共渗层,但是,共渗层的表面粗糙度相较于未处理前变大,表面变得更粗糙。碳氮共渗层由碳铁和氮铁化物组成,处理时间较短时,基底温度较低,渗氮是主要过程。而随着处理时间增加时,基底的温度上升,渗碳是主要过程。形成的碳氮共渗层不仅改善了材料耐腐蚀性能,而且提高了材料的硬度和耐磨性。

#### 参考文献:

- [1] 郭文廷. 20CrMnTi 液相等离子电解碳氮共渗研究 [D]. 南昌航空大学, 2012.
- [2] 吕国华, 陈晓, 王鑫权, et al. Microstructure and Corrosion Performance of Carbonitriding Layers on Cast Iron by Plasma Electrolytic Carbonitriding[J]. 中国物理快报: 英文版, 2009, 26(08): 280-282.
- [3] Pang H, Zhang G L, Wang X Q et al. Mechanical Performances of Carbonitriding Films on Cast Iron by Plasma Electrolytic Carbonitriding[J]. Chinese Physics Letters, 2011, 28(11): 118103-118105(03).

基金名称: 广东省自然科学基金, 名称: 等离子体内含氧自由基对生物样品影响研究, 编号: 2015A030313005; 基金名称: 国家自然科学基金, 名称: 大气压等离子体诱导癌细胞凋亡的分子机制研究, 编号: 1127526111275261

作者简介: 李俊雄 (1990-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 等离子体物理。