

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.04.008

40CrNiMo 钢回火后显微组织的腐蚀工艺研究

吴琳琅¹, 张崔禹², 袁春明³, 吴 昂¹, 高 畅¹, 徐 昊¹, 马 叙^{2*}

(1. 航天精工股份有限公司, 天津市紧固连接技术企业重点实验室, 天津 300300; 2. 天津理工大学材料科学与工程学院, 天津市金属材料高效近净成形技术工程中心, 天津 300384; 3. 中国直升机设计研究所, 江西 景德镇 333001)

摘要: 针对回火之后的40CrNiMo钢, 采用了不同的腐蚀制度。回火之后, 为了得到良好清晰的显微组织, 分别采用化学腐蚀和电解腐蚀的方法对磨抛好的件进行腐蚀。在化学腐蚀方面: 用光学显微镜(OM)观察了4%、5%、6%的硝酸酒精溶液以及3%的三氯化铁加10%的盐酸水溶液腐蚀之后40CrNiMo的显微组织; 在电解腐蚀方面: 探究了10%、20%的铬酸溶液及10%草酸溶液的电解腐蚀效果。结果表明: 在想要得到清晰, 明显的显微组织条件的前提下, 对40CrNiMo钢这种元素成分多的金属, 采用3%的三氯化铁加10%的盐酸水溶液化学耐腐蚀性较好。采用10%的铬酸溶液及10%的草酸溶液电解腐蚀的方法更可控, 但效率稍低。

关键词: 腐蚀制度; 显微组织; 化学腐蚀; 电解腐蚀; 40CrNiMo

中图分类号: TG178

文献标识码: A

Corrosion Process of Microstructure of 40CrNiMo after Tempering

WU Linlang¹, ZHANG Cuiyu², YUAN Chunming¹, WU Ang¹, GAO Chang¹, XU Hao¹,
MA Xu^{2*}

(1. Tianjin Key Laboratory of Fastening Joint Technology Enterprise, Aerospace Precision Industry Co., Ltd., Tianjin 300300, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China; 3. China Helicopter Research and Development Institute, Jingdezhen 333001, China)

Abstract: Different corrosion regimes were adopted for tempered 40CrNiMo steel. After tempering, in order to obtain a good and clear microstructure, chemical corrosion and electrolytic corrosion are used to corrode the polished parts respectively. In terms of chemical corrosion: the microstructure of 40CrNiMo corroded by 4%, 5%, 6% nitric acid alcohol solution and 3% ferric chloride plus 10% hydrochloric acid aqueous solution was observed by optical microscope (OM); In terms of electrolytic corrosion: the electrolytic corrosion effects of 10%, 20% chromic acid solution and 10% oxalic acid solution were explored. The results show that on the premise of obtaining clear and obvious microstructure conditions, chemical corrosion: for 40CrNiMo steel, a metal with many elements, it is better to use 3% ferric chloride and 10% hydrochloric acid aqueous solution. In terms of electrolytic corrosion: the method of electrolytic corrosion with 10% chromic acid solution and 10% oxalic acid solution is more

收稿日期: 2021-12-21

修回日期: 2022-03-26

作者简介: 吴琳琅(1984—), 男, 硕士, 高级工程师.

*通信作者: 马叙, email: maxumax@163.com

基金项目: 天津市紧固连接技术企业重点实验室开放课题(HTJG-TJ-JS-2020-0017)、天津市企业科技特派员项目(19JCTPJC57300)、天津市新材料重大专项(18ZXCLGX00040)

controllable, but the efficiency is slightly lower.

Keywords: corrosion system; microstructure; chemical corrosion; electrolytic corrosion; 40CrNiMo

40CrNiMo 是国家标准 GB/T 3077—1999 中 40CrNiMoA 钢的俗称,因其具有较高的强度和韧性,良好的淬透性及热稳定性,适用于制造强度高、截面大的重要零件,如重型机械中直径较大的汽轮机轴、叶片、传动轴、曲轴和飞机起落架等。40CrNiMo 钢之所以用途广泛,因为通过淬火+回火、等温淬火、深冷处理、表面淬火与表面化学热处理等手段,可以在很大范围内塑造其性能^[1]。钢的晶粒度的显示及测定,对判断材料的质量、检验热处理工艺的正确性,确定晶粒的遗传性,研究晶粒大小和性能之间的关系,探讨混晶与探伤缺陷关系等都具有十分重要的意义。因此钢厂的检测部门、科研单位都把晶粒度的检验作为失效分析研究和评定材料质量的第一项重要指标。晶粒度显示有多种方法,其中以晶粒边界直接显示方法比较准确,它排除外来因素的干扰,真实地反映了晶粒大小,但是,对于多种元素存在的合金和奥氏体型不锈钢等钢种晶粒度的显示,经常因腐蚀方式、腐蚀剂的采用等原因,往往

晶粒不会清晰从而造成在做失效分析时往往对研究者造成混淆,不易于判断。因此,在保证 40CrNiMo 钢显微组织形貌清晰的同时,采用的腐蚀方法更为简单高效则是最为理想化的方式。国内有关 40CrNiMo 钢的研究中还未见关于腐蚀金属以精确显露其组织成分和相成分的报道,为了对 40CrNiMo 钢进行更清晰的组织表征和腐蚀方法的探究。本文将从化学腐蚀以及电解腐蚀两个大方面去进行比较操作,以得到最优良的金相图^[2]。

1 实验材料与方法

试验所用 40CrNiMo 为棒状原料,规格 $\phi 6.0$ mm。材料经 GNT50 万能试验机常温压缩后获得本实验所用尺寸的棒件,回火方案采用 300 °C 和 600 °C 保温两小时的方式。化学腐蚀采用 4 %、5 %、6 % 浓度的硝酸酒精,电解腐蚀采用 10 % 浓度的铬酸和草酸溶液以及 20 % 浓度的铬酸溶液^[2-4]。试验经压缩后所经的具体试验流程如图 1 所示。

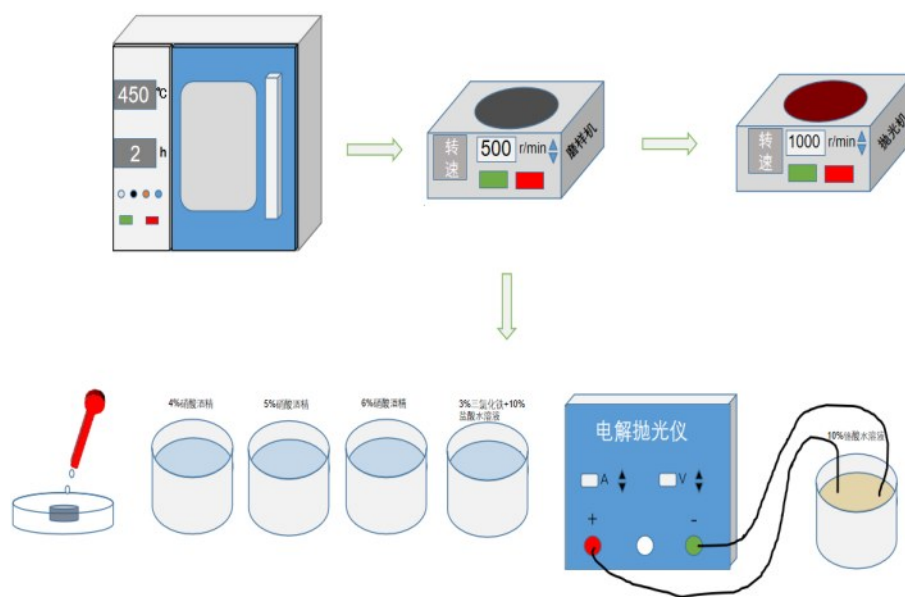


图 1 试件电解抛光流程图

Fig. 1 Electrolytic polishing flow chart of test piece

将变形结束后的试件沿着中心轴线十字剖开,对其进行回火热处理操作并用热镶机对其进行镶嵌,对镶嵌好的件进行磨平机研磨,经预磨机打磨

(240~3000 目水砂纸)、抛光(W10~W2.5 研磨膏)、振荡(丙酮、酒精)、腐蚀后在光学显微镜(OM)下观察不同试件的微观组织^[3],使用 X 射线衍射仪(XRD)

观察相成分,利用扫描电镜对其微观组织成分进行观察,并用EDS能谱对其元素成分进行分析,用硬度测试仪测试其不同回火方式下的硬度。选择OTF-1200X管式炉抽完真空进行50%压缩量样件的回火热处理操作,升温速率控制在8℃/min,冷却方式为空冷^[4]。

2 结果与讨论

2.1 回火前后的XRD分析

从图2可以得到50%变形量在不同回火方式下的XRD衍射结果。在原始试样的XRD图谱中只有四个特征峰,分别是:(110)、(200)、(211)和(220)晶面。图谱中只出现Fe-Cr的特征峰,表明其他元素基本上全部溶解到基体中。原始试样的XRD图谱通过专业分析软件Jade 6进行分析,在软件中进行抠除背底、平滑处理、寻峰和物相检索之后和卡片PDF#34-0396较吻合,其基底为Fe-Cr。而不同回火方式下的XRD可以看出相对于原始试样的峰没有明显的偏移,峰的位置保持了大量的重合。因此可以得到:在不同回火方式中,由于析出相的溶解,没有发现其他相的峰。结果表明,合金基体为完全奥氏体 $\gamma(\text{Fe-Cr})$ ^[5-7]。

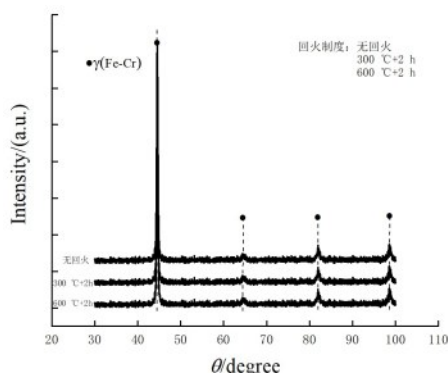


图2 50%变形量下在不同回火方式下的XRD

Fig.2 XRD under different tempering modes at 50 % deformation

2.2 回火前后的硬度比较

为了去观察回火前后硬度对于40CrNiMo钢的腐蚀金相的影响,因此需要测试维氏硬度。在测试硬度时,利用硬度测试仪对经过不同回火热处理方式的样件进行硬度分析,如图3所示。在进行硬度测量中,选取了每个样件的五个方位,一个方位进行四次打点,有效地减小了实验中的误差,提高了试验

的精度和准确度。

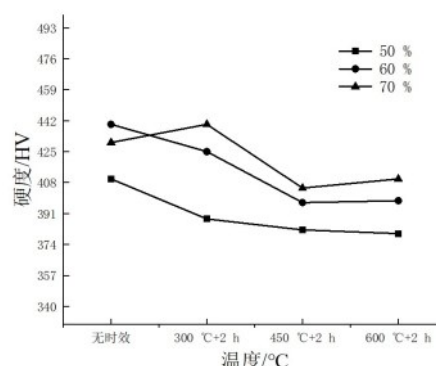


图3 不同变形量下在不同回火方式下的硬度

Fig.3 Hardness under different tempering methods under different deformation

低于450℃回火,主要是位错密度发生变化,硬度随位错密度的降低快速下降,当在450~550℃回火时,基体组织发生变化,回火期间析出大量的碳化物导致了析出强化,析出强化能延缓由于位错密度降低所造成的软化,所以出现了较为平稳的现象。回火温度进一步增加到600℃时,铁素体基体在高温下发生再结晶,此时组织转变为回火索氏体,硬度迅速降低^[4-5]。

2.3 不同腐蚀方式对于显微组织的影响

对于钢的腐蚀最关键的是选择正确的腐蚀剂及腐蚀时间,如果控制不当,可能会腐蚀较浅或过度。图4为50%压缩量的不同腐蚀制度下利用光学显微镜(OM)拍摄出的40CrNiMo合金的显微组织。常用的4%硝酸酒精腐蚀5 min所得到的显微组织,从图4中可以看出,晶界表露不明显,显微组织不清晰,所以笔者试着增加硝酸酒精的浓度以想得到更加优良的显微组织^[6-7]。将硝酸酒精浓度提升到5%及6%的浓度后,拍摄出的金相照片依然可见组织形态,且在图中可以看出有细小的孔洞,说明腐蚀程度已经足够,说明硝酸酒精对于这种多种元素成分形成的合金并不适用^[10-13]。

在图4中可以得到,将腐蚀方式更换为3%的三氯化铁加10%的稀盐酸水溶液腐蚀2 min在金相显微镜下拍摄的显微组织,可以看出在此腐蚀方式下,回火后的带状偏析可以很明确地看出,马氏体的组织在此种腐蚀方式下白色条带和黑色条带显示的极为清晰和明显^[8-9],且腐蚀时间较硝酸酒精腐蚀的时间更短,效率更高,效果更好。

晶界腐蚀是电化学腐蚀过程,由于晶界处原子排列不规则,自由能较高,晶界存在成分偏析,使晶界和晶内产生电位差,构成腐蚀微电池,在电解这一环境下,晶界作为阳极而溶解,晶界显现。对于不同的合金应当采用不同的电解制度。对于 40CrNiMo,所以所选的电解液的酸度不宜太大,采用低浓度的铬酸及草酸对其尝试腐蚀,观察腐蚀结果^[10]。

将 40CrNiMo 的样件连上阳极,电压控制为 15~

20 V 之间,电流控制在 0.4~0.6 A 之间,腐蚀时间为 5 min。从图 4 中可以看出:经过电解腐蚀得到的显微组织样态明显,形态优良,10%的铬酸和草酸溶液已经足可以腐蚀出清晰的显微形貌,在将铬酸的浓度提升到 20 %后,腐蚀出的形态在高倍镜下会有些许的小孔洞。与 3 %的三氯化铁加 10 %的稀盐酸水溶液的腐蚀方式相比,电解腐蚀的方法更可控,但效率稍低^[14-16]。

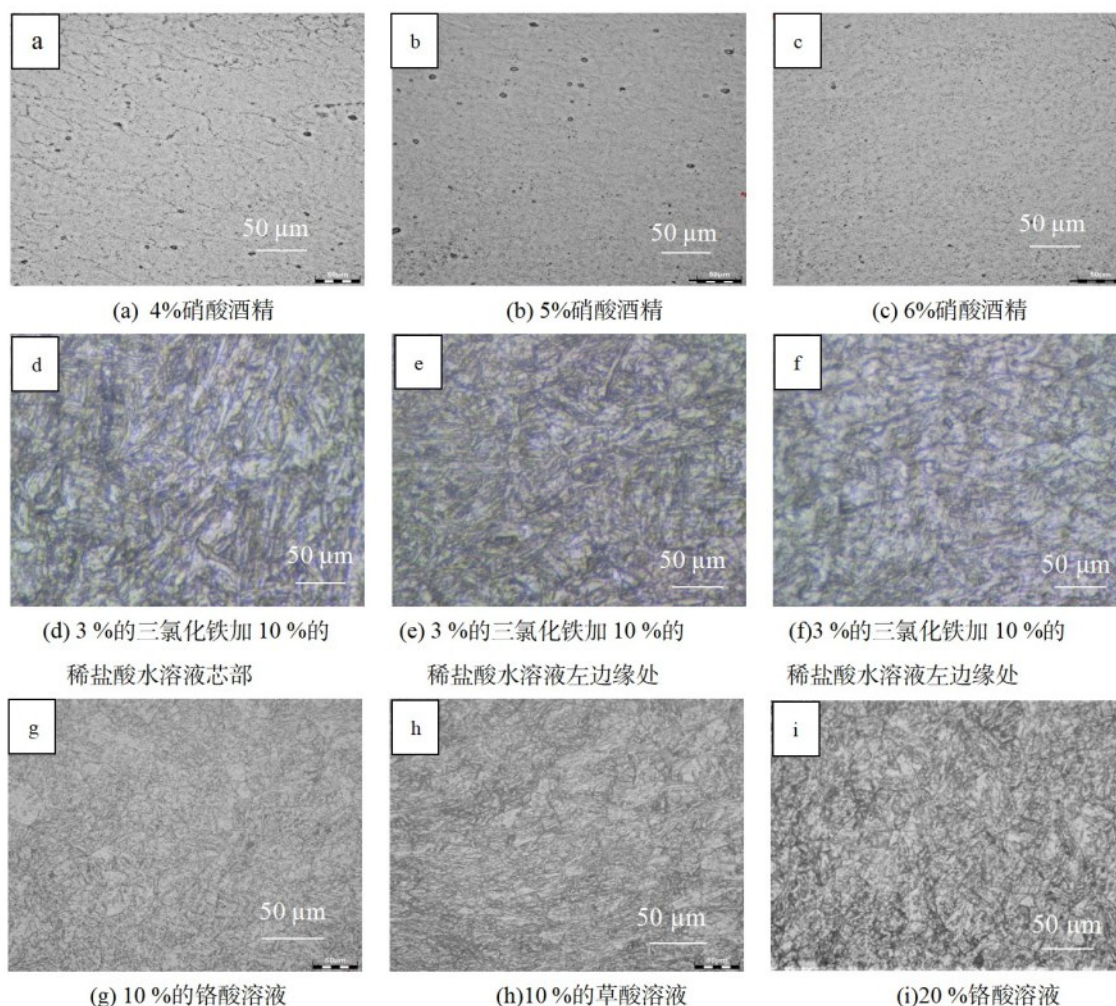


图 4 50 %压缩量的不同腐蚀制度下 40CrNiMo 合金的显微组织

Fig. 4 Microstructure of 40CrNiMo alloy under different corrosion systems with 50 % compression

2.4 压缩量的不同对于不同腐蚀方式所造成的影响

图 5 为利用上文所研究出的较好的腐蚀方式对在 450 °C+2 h 的回火制度后的件进行腐蚀后所拍摄出的金相。

从图中可以看出:在不同的压缩量下,晶粒形态

有很多不同的改变,50 %的压缩量有着极其明显的条形状组织,且晶粒形态排布较为规则。60 %的压缩量下的晶粒形态条形状组织较为模糊,晶粒形态一般规则。而在 70 %压缩量的状态下,无论是用化学腐蚀中较好的 3 %三氯化铁+10 %稀盐酸水溶液,或是用电解腐蚀中效果较好的 10 %的铬酸溶液,都

可以看出在超大变形量下,组织已经变化了较大的形态,未能看出明显又清晰的结构^[18-19]。

根据实验中的过程分析亦可以得出:利用化学腐蚀剂腐蚀时:在相同的时间下,50 %压缩量的金相腐蚀过深,且在扫描电镜下可以看到由于腐蚀过深而在基体上腐蚀出的孔洞,在60 %压缩量的金相下能看到的由于腐蚀造成的痕迹较为有限,而对于70 %压缩量下的金相,可以看出腐蚀深度稍有些许的浅。因此,在经过不断压缩且回火的过程中,所带来的可能不仅是加工硬化的特征,其内部元素成分的Cr、Ni等元素亦可以增强耐蚀性^[20]。

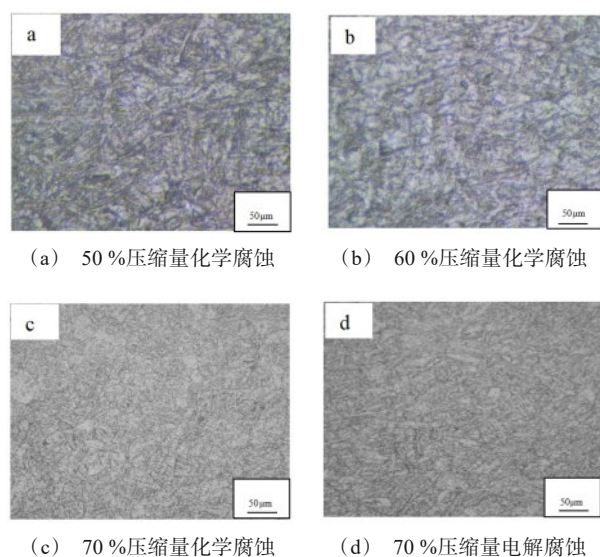


图5 不同压缩量下的腐蚀金相图

Fig. 5 Corrosion metallographic diagram under different compression

2.5 在回火过程中析出相的元素成分

为了例证在回火过程中是否会有析出相的存在影响腐蚀的难易程度与腐蚀效果,因此利用扫描电镜(SEM)下的EDS能谱分析其含有的元素成分是否会增加40CrNiMo钢的耐腐蚀性。

图6为EDS能谱及结果,可以看出在表1和表2点扫对比的EDS能谱的结果,点1和点2的元素成分对比明显,也即是析出相的元素成分相对于基体的元素成分的对比,在对比中可以得到:C含量有明显的增加,且有微量的Mn元素的析出,因此根据此元素分析,可以确定析出相为碳化物。在面扫的结果中:回火后的样件Si元素有明显的析出,会增加

40CrNiMo钢的耐腐蚀性。

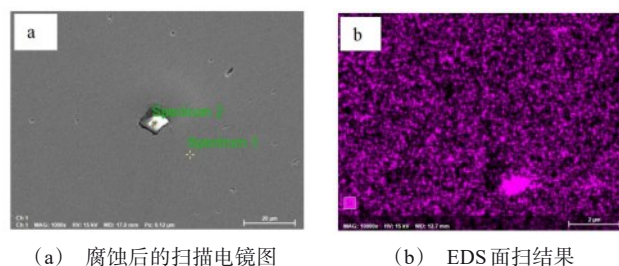


图6 扫描电镜图及面扫结果

Fig.6 SEM and surface scan results

表1 点1的EDS能谱结果

Tab.1 EDS results of spectrum 1

元素	元素含量/%
C	25.04
Cr	13.21
Fe	58.67
Ni	3.08

表2 点2的EDS能谱结果

Tab.2 EDS results of spectrum 2

元素	元素含量/%
C	33.70
Cr	11.87
Mn	0.38
Fe	51.95
Ni	2.10

3 结论

(1)50 %压缩量的40CrNiMo钢在不同回火方式下的XRD衍射结果中峰没有明显的偏移,峰的位置保持了大量的重合,合金基体为奥氏体 γ (Fe-Cr),因此在选用腐蚀剂方式时不用考虑新的元素成分大量析出的问题。

(2)硝酸酒精腐蚀出来的显微组织未见明显形貌;3 %的三氯化铁加10 %的稀盐酸水溶液腐蚀2 min在金相显微镜下拍摄的显微组织可以得到清晰明显的回火索氏体的组织。

(3)10 %的铬酸溶液和草酸溶液电解腐蚀5 min在金相显微镜下拍摄的显微组织样态明显,形态优良。

(4)压缩量较大的样件,腐蚀深度稍浅。因此,在经过不断压缩且回火的过程中,所带来的可能不

仅是加工硬化的特征,其内部元素成分的 Cr、Ni 等元素亦可以增强耐蚀性,经过 EDS 能谱分析,可能会有少许的 Si、Mn 元素析出,亦可能增加其耐蚀性能。

参考文献

- [1] 王敬忠,李科元,刘阿娇,等. 40CrNiMo 钢国内外研究现状[J]. 钢铁, 2018, 53(5): 1-10.
- [2] 刘笑笑. 等温淬火及回火 40CrNiMo 高强钢的微观组织与力学性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2021.
- [3] 程炜,沈维. GH2132 铁基高温合金晶粒度显示的探讨[J]. 特钢技术, 2017, 23(2): 50-53.
- [4] 刘笑笑,张铮,张杰. 回火温度对柔性齿轮钢 40CrNiMo 组织及力学性能的影响[J]. 金属热处理, 2021, 46(8): 99-104.
- [5] 饶静,郭永谦,陈冬至. 回火对低碳贝氏体钢冲击性能的影响[J]. 冶金丛刊, 2015(6): 10-13.
- [6] 霍存龙,霍元明,何涛. 40CrNiMo 钢高温低速压缩变形行为及微观组织演变[J]. 材料热处理学报, 2021, 42(8): 84-90.
- [7] 潘乐,王玲奇. 回火温度对 40CrNiMo 钢显微组织和力学性能的影响[J]. 热处理, 2020, 35(4): 26-28.
- [8] 晁月盛,王继尧. 回火 40CrNiMo 钢的穆斯堡尔谱学研究[J]. 东北工学院学报, 1993, 14(5): 527-530.
- [9] 张红英,张鸿冰. 40CrNiMo 钢的热变形组织变化[J]. 上海应用技术学院学报(自然科学版), 2006, 6(1): 19-21.
- [10] 宋余九,张晓东. 中碳高强度钢腐蚀疲劳研究[J]. 金属科学与工艺, 1990, 9(3): 31-37.
- [11] 葛凯晨,卢军. 冷处理对合金结构钢力学性能的影响[J]. 热加工工艺, 2010, (16): 149-151.
- [12] 康建军,王东升. ZG40CrNiMo 大齿圈材料的热处理工艺与性能的研究[J]. 大型铸锻件, 1999, (1): 32-35.
- [13] 李继红,李岩. 回火温度对 40CrNiMo7 钢组织与性能的影响[J]. 金属热处理, 2011, 36(7): 28-31.
- [14] 韩光炜,宋余九. 腐蚀疲劳过程中裂尖阳极溶解对裂纹扩展的作用[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1991, 11(4): 297-308.
- [15] 黄本生,杨江. 40CrNiMo 钢剪切闸板刃口断裂的原因[J]. 机械工程材料, 2016, 40(9): 106-110.
- [16] 饶静,郭永谦. 回火对低碳贝氏体钢冲击性能的影响[J]. 冶金丛刊, 2015(6): 10-13.
- [17] 李明. 40CrNiMo 钢爬升齿轮的细化晶粒正回火工艺[J]. 国防制造技术, 2017(1): 58-60.
- [18] 关庆丰,张宏. 40CrNiMoA 齿轮激光表面强化及抗疲劳性分析[J]. 应用激光, 2002, 22(5): 469-472.
- [19] 张志强. 简单拉伸过载对结构钢疲劳裂纹扩展的影响[J]. 机械强度, 1989, 11(4): 51-55+60.
- [20] 王敬忠. 过冷奥氏体变形和回火处理对 40CrNiMo 钢组织及硬度的影响[J]. 金属热处理, 2019, (8): 136-142.