

AISI440C 钢氧-氮-碳三元共渗层显微组织与硬度研究

陈仁德, 郑贺, 汪爱英

(中国科学院宁波材料技术与工程研究所 宁波市海洋防护材料与工程技术重点实验室, 浙江 宁波 315201)

摘要:以空气、丙烷、氨气等作为气源,利用低温气体多元共渗技术在 AISI440C 钢表面进行低温气体氧-氮-碳三元共渗处理,以提高其表面硬度。借助光学金相显微镜、X 射线衍射仪、显微硬度计和扫描电镜,对渗层形貌、物相、显微硬度梯度变化趋势以及元素分布进行检测分析。结果表明,在基材表面共渗层形成了厚且均匀致密的化合物层,该化合物层以氮化物、碳化物和氧化物为主;三元共渗过程中氧的加入可促进化合物层的形成,缩短共渗时间,获得的三元共渗层表面硬度最高可达 1170 HV。

关键词:AISI440C 钢; 氧-氮-碳三元共渗; 化合物层; 相结构; 硬度

中图分类号: TG156.8

文献标识码: A

文章编号: 1001-3814(2012)18-0130-03

Study on Microstructure and Hardness of AISI440C Steel by Oxynitrocarburizing Treatment

CHEN Rende, ZHENG He, WANG Aiyang

(Ningbo Key Laboratory of Marine Protection Materials, Ningbo Institute of Material Technology and Engineering, Chinese Academy of Science, Ningbo 315201, China)

Abstract: Gas oxynitrocarburizing at low-temperature of AISI4400C steel was carried out by gas multi-component permeation technique with the mixed gas of air, C_3H_8 and NH_3 . The morphology, microstructure and hardness of the composite layer were analyzed by microscopy, XRD, microhardness apparatus testers and SEM, respectively. The experimental results show that a thick, dense and uniform compound layer is formed on the surface of AISI4400C steel which can consist of nitrides, carbide and oxide. The introduction of oxygen can promote the formation of the compound layer during the oxynitrocarburizing process to short the permeation time significantly, and the maximum hardness of the penetrated layer is 1170HV.

Key words: AISI440C steel; oxynitrocarburizing; composite layer; phase structure; hardness

钢铁渗氮的研究始于 20 世纪初,并在 20 世纪 20 年代后获得工业应用。常规的气体渗氮由于渗层较薄,不适于承受重载的耐磨零件。而氮碳共渗是在铁-氮共析转变温度以下,在工件表面主要渗入氮的同时也渗入微量的碳,碳、氮等活性元素通过多孔的氧化层向深层扩散,形成氮化物、碳化物等化合物和固溶体,对基体材料起到强化作用^[1]。共渗处理后得到的化合物层韧性好,硬度高,耐磨、耐蚀,抗咬

合,且由于共渗时间短、温度较低,工件畸变也相应较小。而氧元素的引入有助于炉内气体间反应向产生大量活性氮原子、碳原子的方向发展,对后续渗入碳、氮等元素起促进作用。本文用空气、丙烷、氨气、氮气作为气源,实现了廉价的气体氧-氮-碳三元共渗,并分析了三元共渗后对工件表层的金相显微组织、渗层厚度、元素分布以及硬度梯度变化的影响规律。

1 实验方法

1.1 实验材料及设备

实验样品为空调压缩机零部件上的滑片,材质为 AISI440C 钢,规格为 12 mm × 12 mm × 4 mm,化学成分(质量分数,%)为:1.20C, 1.00Si, 1.00Mn, 0.030S, 0.035P, 17.00Cr, 0.60Ni, 0.75Mo。共渗处理设备为 ZRJ3-12-9 预抽真空保护气氛炉,最高工作温度 950 °C。

收稿日期:2012-03-21

基金项目:浙江省自然科学基金资助项目(Y4100156);宁波市江北区科技计划工业科研攻关项目(2010A0203);宁波市重大(重点)择优委托科技攻关项目(2011B1016)

作者简介:陈仁德(1988-),男,浙江温岭人,助理工程师,主要研究方向为真空镀膜自动控制及镀膜材料的研究;

电话:13738872116; E-mail:chenrd@nimte.ac.cn

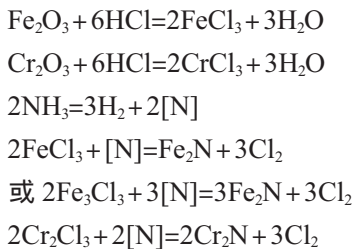
通讯作者:汪爱英(1975-),女,陕西渭南人,研究员,博士生导师,博士;

电话:0574-86685170; E-mail:aywang@nimte.ac.cn

1.2 共渗处理工艺流程

不锈钢片入炉前需要经过酸洗,酸中的氯离子能更好地去除不锈钢表面的氧化膜,实验选用MC-106试剂(成分:柠檬酸20%,氯化钠21%,表面活性剂10%,水49%),先由5%MC-106试剂的水溶液超声清洗30min,再由清水超声清洗20min,取出烘干。

酸洗前,电炉加热至580℃,恒温,此过程一直往炉体通入2L/min氮气。试样酸洗完后,需立即入炉,以防止在空气中搁置时间过久,再次氧化。为了保证氧-氮-碳共渗取得理想的效果,以及弥补酸洗的不彻底和钝化膜的再生等不足,需在炉底放置NH₄Cl和石英砂的混合物,比例为1:200,使NH₄Cl缓慢扩散,防止其晶体在出气口堵塞,炉盖合上后,以5L/min通入氮气,用来排空。在实验过程中NH₄Cl能分解出HCl或Cl₂,破坏工件表面的氧化膜。分解出来的气体,在有微量水蒸汽存在的条件下,它几乎能与所有金属和金属氧化物反应形成金属氯化物,而金属氯化物中的氯又易被氨气分解时产生的活性氮原子所置换而形成氮化物。即:



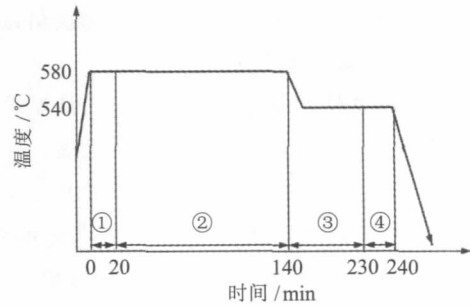
这样的结果破坏了钢表面的钝化膜和其他金属氧化层,促进了氮原子在钢表面的吸收过程^[2]。若直接采用温度高于580℃氮化,随着温度升高,表面脱氮、脱碳速度大于渗氮、渗碳速度,进入样品表面的氮、碳原子减少,硬度反而降低。这与渗氮物的聚集有关,这种聚集引起析出物与基体之间的共格破坏和对位错运动障碍的减少^[2]。温度过高,不锈钢表面化合物层的韧性降低,脆性提高。因此本实验采用580℃与540℃二段式三元共渗,其具体工艺路线如图1所示。

实验完毕后,取出试样,用冷水淬火处理,以提高其硬度和耐磨性。

2 实验结果和讨论

2.1 三元共渗层的显微组织分析

AISI440C钢经氧-氮-碳三元共渗处理后表面



①阶段为预热,以5L/min通入氮气;②阶段为气体氧-氮-碳三元共渗第一段,气体总流量为5L/min,气氛组成为50%NH₃-10%(4Air+C₃H₈)-40%N₂;③阶段为气体氧-氮-碳三元共渗第二段,气体总流量为5L/min,气氛组成为50%NH₃-10%(4Air+C₃H₈)-40%N₂;④阶段为排空阶段,以5L/min通入氮气,排尽炉中其他气体。

图1 三元共渗工艺路线图

Fig.1 Process curve of oxynitrocarburizing

色泽均匀,呈浅灰色,图2为三元共渗层的截面显微结构。其组织形貌与常规气体渗氮处理相似,最外层为亮白色的化合物层,厚约5μm,次表层为颜色较深的扩散层,其中网目层约为43μm,整个渗层深度约75μm。与气体渗氮、碳氮共渗和离子渗氮、碳氮共渗相比,在低温条件下,短时间内氧-氮-碳三元共渗可以获得较厚的化合物层与较深的扩散层。适量的氧气与丙烷反应形成一氧化碳和氢气,而这两者反应为实验提供了活性碳原子。即:

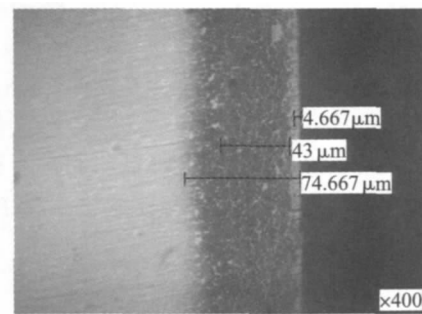
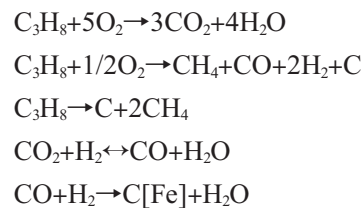


图2 氧-氮-碳三元共渗后试样的显微组织

Fig.2 Microstructure of sample treated by oxynitrocarburizing

当碳原子渗入后形成微细碳化物,这些碳化物可促进氮的扩散,加快高氮化合物的形成。这些高氮化合物又可以提高碳的溶解度,碳氮原子相互促进便加快了渗入速度,缩短了反应时间。由此可看出,氧元素的引入可促进炉内气体的反应向产生活性氮原子与碳原子的方向发展,起到催渗作用,在提

高共渗效率的同时, 均匀致密的化合物层可改善材料表面的力学性能与耐腐蚀性。

用 EDS 对试样截面进行成分分析, 从试样表面开始沿垂直方向每隔 $5\mu\text{m}$ 对其进行扫描, 一定深度后, 间隔距离适当增大, 扫描深度为 $200\mu\text{m}$, 从中获得试样中相关元素在渗层中的相对强度曲线, 其中 C、N 元素相对强度如图 3 所示。在 $500\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 碳在 γ' 相中最大的固溶度仅为 0.2% , 而在 ε 相中最大固溶度则随温度不同而有所变化^[3]。由于碳的溶入, 在一定限度内提高其硬度。而碳对钢的机械强化作用要大于氮, 在表面碳的浓度较高形成了高硬度的 Fe_3C ^[4]。由图 3 中可看出, 由于随着到表面距离的增加, 碳的浓度迅速降低。随着温度的降低, 表层渗氮速度减小, 同时已渗入的氮原子继续向基体内部扩散, 进而导致在最表面的氮含量较低, 造成氮含量在基体内部具有先升高后逐渐降低的趋势。

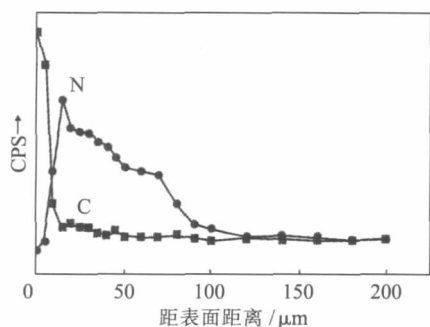


图 3 碳、氮元素的相对强度分布图
Fig.3 Relative intensity distribution of C and N

共渗后的试样在 D8 Advance 上使用铜靶在 $20^\circ\sim 80^\circ$ 以 $0.1975/\text{s}$ 的步速扫描。氧-氮-碳三元共渗试样 X 射线衍射图谱如图 4 所示。由图 4 可知, 氧-氮-碳共渗的化合物层除了含有 ε 相(Fe_{2-3}N)外, 还含有 Fe_3C 和 Fe_3O_4 。由于 Fe_3O_4 结构紧密, 晶型稳定, 具有低摩擦系数, 能有效地降低材料的摩擦系数和粘着倾向, 从而可提高其耐磨性能^[5]。适量 Fe_3C 的

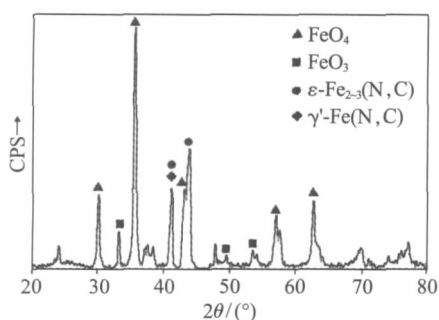


图 4 X 射线衍射图谱
Fig.4 XRD pattern of sample

存在则起到了催渗和加速渗氮的作用。由于碳原子半径(0.86 \AA)比 $\alpha\text{-Fe}$ 晶格的间隙半径大很多, 所以从几何空间上看 $\alpha\text{-Fe}$ 中是不可能溶解碳的, 但由于晶体内部存在缺陷(如位错、空位、晶界等), 所以 $\alpha\text{-Fe}$ 在共渗过程中还可以溶解微量的碳, 而且随温度的升高, 溶碳量也逐渐提高^[3]。在本实验条件下, 共渗温度比较低, 碳原子较难深入基体, 当温度为 $580\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 碳原子只能在表面的化合物层聚积, 从而 ε 相在 Fe 相上逐渐形核长大, 并相应地促进了氮的扩散^[6]。

2.2 三元共渗层的硬度分析

采用维氏显微硬度计测量共渗层显微硬度, 加载砝码 100 g , 加载时间 10 s , 在试样截面上距表面 $5\mu\text{m}$ 处开始沿垂直方向每隔 $5\mu\text{m}$ 对试样进行测试, 距表面 $50\mu\text{m}$ 后, 每隔 $10\mu\text{m}$ 测量一次, 依此类推, 间隔距离相应增大, 直至往后多个点测量硬度值与芯部硬度相近, 其各部分显微硬度分布如图 5 所示。由于过渡层的存在, 硬度分布曲线比较平滑, 渗层与基体之间形成良好的硬度梯度分布。常规的气体渗氮中, 表面的 ε 相一般为 Fe_{2-3}N , 氮原子有序地占据由 Fe 原子组成的密排六方晶格的间隙, 其显微硬度大概为 265 HV 。 γ' 相则是一种成分可变的间隙相, 含氮量为 $5.7\%\sim 6.1\%$, 当含氮量为 5.9% 时, 其成分符合 Fe_4N 化学式, 氮原子有序地占据由 Fe 原子组成的面心立方点阵的间隙位置, 硬度约为 550 HV 。而渗氮层的硬度一般随钢中合金元素种类及含量的不同而不同。能在表面形成稳定氮化物并相对弥散分布的元素, 才能使渗氮层获得较高的硬度^[3]。因此, 本文中采用氧-氮-碳共渗所形成的化合物层除了含有 ε 相(Fe_{2-3}N)外, 还含有 Fe_3C 、 Fe_3O_4 , 可提高钢基体的显微硬度。

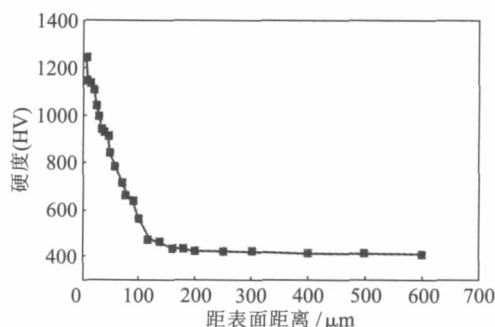


图 5 氧-氮-碳三元共渗后试样渗层的硬度梯度曲线
Fig.5 Microhardness distribution of cross-section of sample treated by oxynitrocarburizing

(下转第 136 页)

然大大减少,但并没有完全消除。但不妨碍超声振动对熔覆裂纹产生的抑制作用。同时超声波对熔覆过程的改善属于熔覆工艺的范畴,从另一角度说明仅仅依靠工艺不能根本解决熔覆裂纹问题,还要从合金粉末本身的特性和凝固特点出发,寻找解决问题的方法。

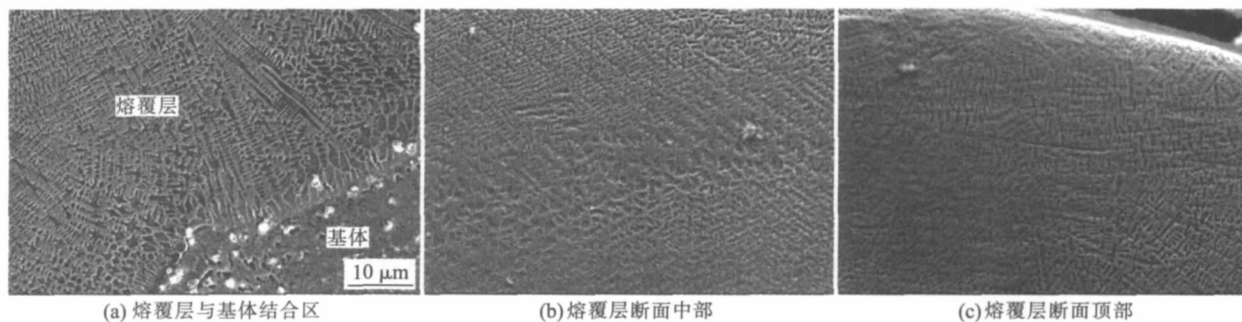


图6 超声振动激光熔覆 Ni60B+1%Y₂O₃ 涂层的 SEM 形貌

Fig.6 Cross-section microstructure morphology of ultrasonic vibration laser cladding coating of Ni60B+1%Y₂O₃ alloy

为激光熔覆涂层的组织形貌。可看出,超声振动激光熔覆 Ni60B+1%Y₂O₃ 涂层的熔覆组织均匀细小,与基体冶金结合良好。

3 结论

激光熔覆层裂纹的形成机理复杂,裂纹的形成是多个因素共同作用的结果。Ni60B熔覆涂层的致裂因素主要有热应力为主的各类应力,硼化物的偏聚和存留在熔覆层中的夹渣;超声振动在金属凝固过程中的声空化效应、热效应和机械效应对熔覆裂纹有很好的抑制消除作用,同时振动有利于熔覆层表面夹渣的脱离;通过超声振动激光熔覆在 45 钢表面制

2.3 超声振动激光熔覆 Ni60B/Y₂O₃ 涂层试验

在前面试验分析的基础上,向 Ni60B 合金粉末中添加了一定量的 Y₂O₃ 稀土氧化物,通过对熔覆工艺和合金成分的优化,最终得到成形良好无裂纹的激光熔覆 Ni60B 涂层。经测试熔覆层的平均显微硬度达 1100HV,比基体的 180HV 高了 6 倍多。图 6

备了成形良好、无裂纹的 Ni60B/Y₂O₃ 高硬度涂层。

参考文献:

- [1] 袁庆龙,冯旭东,曹晶晶,等. 激光熔覆技术研究进展[J]. 材料导报,2010,24(3):112-116.
- [2] 陈志坤,刘敏,曾德长,等. 激光熔覆裂纹的产生原因及消除方法探究[J]. 激光杂志,2009,30(1):55-57.
- [3] 孙凤梅,宋长江,翟启杰. 超声凝固细晶技术的研究与发展[J]. 现代铸铁,2008,(6):21-27.
- [4] 李杰,葛成玲,王建军,等. 不同超声波引入方式对金属熔体凝固组织的影响[J]. 铸造技术,2010,31(12):1621-1624.
- [5] 张永康. 激光加工技术[M]. 北京:化学工业出版社,2004. 201-202.
- [6] 李亚江. 焊接组织性能与质量控制[M]. 北京:化学工业出版社,2005. 183-186.

(上接第 132 页)

3 结论

(1) 相比气体渗氮、碳氮共渗和离子渗氮、碳氮共渗,气体氧-氮-碳三元共渗可以在保证渗层深度、表面硬度的前提下,大幅缩短热处理时间,提供清洁废气排放,绿色环保。

(2) 氧元素的引入可以促进炉内气体的反应向产生活性氮原子与碳原子的方向发展,起到催渗作用。

(3) AISI440C 钢气体氧-氮-碳三元共渗层的主要物相是 Fe₂₋₃N、Fe₃C 和少量的 Fe₃O₄。共渗后表面的硬度可达 1170HV。

参考文献:

- [1] 杨英歌,周海,陈飞,等. 20 钢表面多元共渗硬度的研究[J]. 表面技术,2007,36(4):20-21.
- [2] 聂晓东. 不锈钢气体渗氮过程中难点与解决方案[J]. 金属加工,2010,(13):48-49.
- [3] 王中雅,杨凌平. 渗氮-氮碳共渗工件的表面硬度形成机理[J]. 技术研发,2010,17(6):22-23.
- [4] 王铁,周上祺,周安若,等. 空气-乙炔碳氮氧离子多元共渗工艺研究[J]. 热加工工艺,2006,35(8):62-64.
- [5] 潘邻. 化学热处理应用技术 [M]. 北京:机械工业出版社,2004. 124-126.
- [6] 孙定国,韩莉,赵程. 45 钢的离子氮碳共渗离子渗氮复合处理[J]. 金属热处理,2003,28(11):45-46.