

T10 钢低温双辉等离子表面渗镀铬硬化的研究

Double Glow Plasma Low Temperature Surface Chromizing

Hardening Process of T10 Steel

郑英^{1,2}, 高原¹

(1 桂林电子科技大学 信息材料科学与工程系,
广西 桂林 541004; 2 湖南交通职业技术学院 机电工程系, 长沙 410000)

ZHENG Ying^{1,2}, GAO Yuan²

(1 Department of Information Material Science and Engineering
Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, Guangxi, China;
2 Hunan College of Traffic Vocation & Technology, Changsha 410000, China)

摘要: 采用双辉等离子渗铬技术, 首先在 560℃ 对 T10 钢进行不同时间的渗铬, 再对已渗铬试样进行 4h 离子氮化, 研究了该工艺对渗镀铬层硬化效果的影响。结果表明: 双辉渗铬后的渗层由厚 3~5 μm 的沉积层+扩散层组成, 沉积层组织致密并与基体结合良好, 基体组织和晶粒度与渗铬前基本一致; 沉积层铬浓度达 45% (质量分数) 以上, 内有 20~25 μm 的扩散层, 铬浓度向内呈梯度分布; 表面物相均由 Fe, Fe-Cr, Cr₇C₃, Cr₂₃C₆ 等组成; 渗层表面显微硬度达 650~850HV, 向内逐步降低, 呈梯度分布。沉积层厚度、渗层深度、渗层的铬浓度及显微硬度等均随渗铬时间的增加而增加。渗层经离子氮化后的组织与氮化前的组织无明显变化, 但表面物相为 Fe-Cr, Cr₇C₃, Cr₂₃C₆, CrN, Fe₄N, 表面显微硬度提高到 1000~1350HV, 较未氮化前提高约 60% 以上。

关键词: T10 钢; 双辉辉光; 渗镀铬; 离子氮化

中图分类号: **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2009) 03-0069-05

Abstract: The chromizing hardening process of T10 was studied by using double glow plasma surface chromizing process+ ion-nitriding at 560℃. The result showed: the chromizing layer consisted of sediment layer and diffusing layer; The sediment layer depth was 3-5 μm and the contents of chromium was more than 45%, which cemented closely with foundation. The chromium distribution of diffused layer was graded and the depth was 20-25 μm ; The composition of phase of alloyed layer consisted of Fe, Fe-Cr, Cr₇C₃, Cr₂₃C₆. The hardness of chromized was about 650-850HV and distribution of hardness was graded, which didn't change the structure and property of the foundational material. The microstructure of chromizing layer didn't change after The ion-nitriding and phase of chromizing layer consisted of Fe-Cr, Cr₇C₃, Cr₂₃C₆, CrN, Fe₄N, the hardness have increased to 1000-1350HV and it was more high for 60% than that of non-nitriding.

Key words: T10 steel; double glow plasma; chromizing; ion-nitriding

由于磨损主要发生在材料的表面, 用适当的方法对碳素工具钢表面进行改性, 使其表面的性能达到甚至超过高合金钢的性能, 具有重要意义。

表面渗铬是使碳素工具钢表面硬化的重要方法之一。目前广泛使用的渗铬方法中, 固体粉末渗铬法与气体渗铬法处理温度一般在 900℃ 以上, 处理时间长; 盐浴渗铬法处理温度虽然可低至 590℃ 左右, 但渗层薄且渗速缓慢, 工件清理困难, 能耗高, 工人劳动强度大, 且对环境有污染。双辉等离子渗铬渗速快, 无污染, 能耗低, 是很有发展前途的表面改性技术^[1]。但目

前该技术渗铬温度均在 800℃ 以上, 这必将造成工件变形大, 基材组织恶化, 产品性能下降甚至报废, 应用受到一定的限制。本研究采用双辉等离子渗金属技术, 在 560℃ 的温度下, 对碳素工具钢进行不同工艺的渗镀铬研究。结果在碳素工具钢表面得到性能良好的合金改性层。

1 实验

试样材料为退火态的 T10 钢, 加工成 12mm ×

12mm×4mm 的长方体试样, 两大端面磨光至 $R_a \leq 0.8\mu\text{m}$; 源极材料含铬量 64% (质量分数, 下同), 其余为铁和少量粘结剂, 用冶金方法制成直径 $\phi 6\text{mm}$ 的铬丝。

双辉等离子渗铬与离子氮化均采用 LDMC-1 型多功能等离子热处理设备进行, 用日本岛津显微硬度检测仪测定渗层硬度, 用德国 Bruker-axs-D8 型 X 射线衍射仪测定渗层物相, 用日本 JEOL/JSM-5610LV 扫描电镜观察渗层的组织形貌及其能谱仪测定渗层的铬浓度及分布, 用 XJ-20 型金相显微镜观察组织 (4% 的硝酸乙醇溶液腐蚀试样)。

采用双辉等离子渗铬+离子氮化的复合工艺进行实验。将铬丝安装在源极框内, 组成渗铬用源极; 用热电偶测量模拟试样的温度 (模拟试样与被处理试样处在同一温度场中); 实验工艺为: 首先用双辉等离子渗金属技术进行低温渗铬, 渗铬完成后试样随炉冷却, 然后对已渗铬试样进行离子氮化。工艺参数为: 渗铬 $560^\circ\text{C} \times (2\text{h}, 4\text{h}, 6\text{h})$, 渗铬气压 25~35Pa, 源极电压-700~-900V, 阴极电压-280~-400V, 极间距 40~60mm; 离子氮化 $550^\circ\text{C} \times 8\text{h}$, 工作气体为氨气, 气压 500~800Pa。

2 结果与分析

2.1 渗铬层的铬浓度与分布

根据图 1 结合表 1 可知, 渗层均大致可分为: 0~5 μm 左右、5~10 μm 左右、10 μm 以后共三层。0~5 μm 左右层中, 铬含量在 38%~48% 之间, 结合金相照片分析, 可视为沉积层; 5~10 μm 左右层中, 铬含量从 38% 左右过渡到 20% 左右后迅速下降至 1.5% 以下, 浓度变化较大, 此为沉积层与基体结合的过渡区, 为扩散层; 10 μm 左右以后, 铬浓度相差不大, 成分平缓降到基体含量。

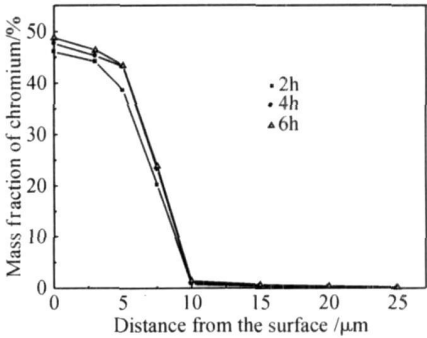


图 1 不同时间渗铬后渗层的铬浓度分布
Fig. 1 Distribution of chromium concentration in chromized layer

表 1 不同时间渗铬后渗层的铬浓度分布 (质量分数/%)
Table 1 The chromium distribution of chromizing layer (mass fraction/%)

Time of chromizing/h	Distance from the surface/ μm						
	0	3	5	7.5	10	15	25
2	45.12	44.99	38.56	20.11	0.78	0.33	0.15
4	48.67	45.2	43.2	23.2	0.95	0.48	0.1
6	48.81	46.33	43.42	23.8	1.35	0.62	0.12

渗层的这种铬浓度分布与低温渗铬的特点是直接相关的, 当铬原子、离子、粒子供给量大于向内扩散的量与反溅射量之和时, 在表面形成沉积层^[2]。分析可知, 由于渗铬温度低, 铬扩散速度较慢, 加上阴极电压较低, 反溅射量较少, 因此易于形成沉积层。另外, 铬是强碳化物形成元素, 基体内的碳原子被表层吸附和沉积的铬“吸引”至表层, 形成铬的碳化物, 而碳化物的结合能较高, 在表层沉积后不易被反溅射, 因而有利于沉积层的形成和铬浓度的提高。但是由于渗铬温度低, 扩散慢, 溅射供给量少, 使得沉积层厚度增加和渗层铬浓度提高有限。

分析三种条件下渗铬的扩散层可知, 前半段浓度变化较大, 后半段浓度变化较平缓, 其形成的原因可能

是: 离子的轰击一方面可充分的净化、活化表面, 使铬的活性原子较易吸附于表面, 利于形成较高的表面铬浓度, 另一方面低温扩散主要是晶界扩散, 其本质是晶界上的高密度缺陷促扩散, 在离子的轰

击下, 试样表面将产生一定数量的位错、空位等缺陷, 而这些缺陷的形成将有利于加速铬向基体内的扩散, 故形成了扩散层前半段浓度变化较大的高浓度扩散区。但由于温度低, 铬扩散速度较慢, 限制了铬向纵深方向扩散, 因此渗层深度较浅。铬碳化物在表层的形成, 也将阻碍铬进一步向内扩散^[2,3], 从而使铬浓度迅速降低。

在扩散层的后半段中, 铬浓度变化较为平缓, 这是因为在 560°C 时, 铬与铁无限互溶, 且铬在 $\alpha\text{-Fe}$ 中的

扩散激活能小于 γ -Fe 中的扩散激活能,而扩散系数较在 γ -Fe 中扩散系数要大,特别是在晶界的扩散要快近一个数量级^[4],因此在 560℃ 也能获得一定的扩散速度。但沉积层形成后,离子轰击的促渗作用减弱,此时的扩散驱动力主要是依靠预先已有的铬浓度梯度,在时间的作用下,逐渐向纵深方向扩散。分析表 1 中数据可知,7.5 μm 后的铬浓度差别并不大,从而形成了后半段浓度变化平缓且差别不大的铬扩散层。

2.2 渗铬层的显微组织

图 2 金相照片显示,表层均有沉积层,均匀致密,与基体结合良好,厚度随渗铬时间的增加而增加,沉积

层下面的基体组织均匀,晶粒细小,碳化物弥散,不改变原始基体材料的组织。这是由于渗铬温度远低于基体材料的相变点,不会引起基体材料组织的变化。另外,铬是缩小 γ 区的元素,当铬渗入基体材料后将提高材料的相变点。虽然渗铬温度仅为 560℃,但也能获得一定的扩散速度,在等离子体的轰击下,试样表面被充分净化、活化,从源极溅射出来的铬原子、离子等吸附、沉积在基材表面,并很快形成扩散偶,在这种扩散条件下,沉积层中的铬扩散向基体,置换出基体中的铁原子,同时基体中的铁原子和碳原子也反向扩散到沉积层。这种互扩散的充分进行,形成了沉积层与基体

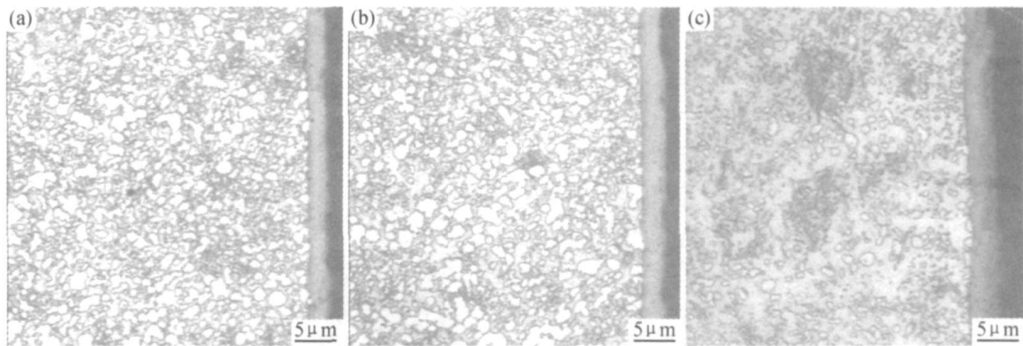


图 2 不同时间渗铬后渗层的显微组织
(a) 2h;(b) 4h;(c) 6h

Fig. 2 Microstructure of chromizing layer in different times
(a) 2h;(b) 4h;(c) 6h

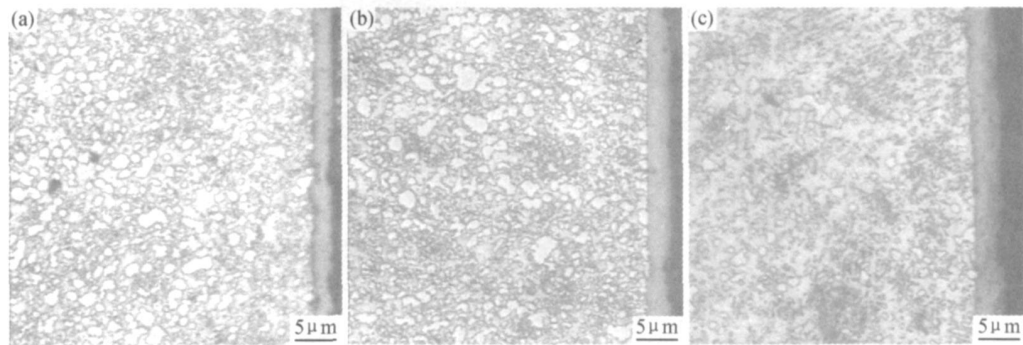


图 3 图 2 中对应试样 4h 离子氮化后的显微组织
(a) 2h;(b) 4h;(c) 6h

Fig. 3 Microstructure of chromizing layer after 4h ion-nitriding
(a) 2h;(b) 4h;(c) 6h

的良好接合。

分析图 3 可知,显微组织在离子氮化后无明显变化,这可能是由于表面铬含量较高,氮原子渗入后很快与沉积层中的铬形成高度弥散的铬氮化物,铬氮化物以机械的方式阻碍氮原子向内的扩散,加上氮化时间较短,所以渗入深度有限,故氮化后化合物层主要集中

在沉积层中,呈白亮状态。

2.3 渗铬层的相组成

图 4 为试样经不同时间渗铬后表面的 X 射线衍射图谱。分析三种衍射图谱可知,表层主要由铁、铁-铬固溶体、铬碳化物(Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6)等组成。对铬源极的 X 射线衍射表明,铬丝的物相为铁-铬固溶体和铬

的混合物, 表层的这种相结构是基体内的碳原子扩散到了沉积层导致的结果。依据 Fe-Cr-C 相图, 结合能谱、衍射和维氏硬度曲线(图 5)可知, 基体内扩散层前半段内, 形成了铬在 α -Fe 中的固溶体和铬碳化物。而在扩散层后半段范围内, 因铬的含量低, 只能形成了铬在铁中的固溶体^[4]。

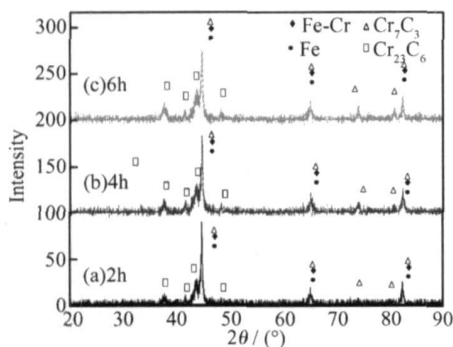


图 4 氮化前渗铬层的 X 射线衍射图谱

Fig. 4 X-ray diffraction atlas of chromized layer before ion-nitriding

图 5 中(a)为 2h 渗铬再经 4h 离子氮化后渗层的 X 射线衍射图谱, (b)为 6h 渗铬再经 4h 离子氮化后渗层的 X 射线衍射图谱。经离子氮化后, 表层的物相主要由铁-铬固溶体、铬碳化物(Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6), 铁氮化物(Fe_4N), 铬氮化物(CrN) 组成。与图 4 比较可知, 离子氮化在已渗铬表层形成了铁的氮化物和铬的氮化物, 这是由于在沉积层中, 铬的含量只有 48% 左右, 因而沉积层中还有相当一部分由铁组成。离子氮化时, 铬与氮的亲合力较强, 渗入的氮原子将优先与铬结合形成铬氮化物, 铬氮化物的形成特别是 ϵ 相层的形成将阻碍氮向内扩散^[5,6]。当渗入的氮原子在表层与铬结合并达到饱和后, 铁将与氮结合形成铁的氮化物, 从而在图 5 中出现了 Fe_4N 的衍射峰。分析图 5 可知, 2h 与 6h 渗铬后试样表层的物相结构一致, 但随渗铬时间的增加, 铁-铬固溶体峰减弱, 铁氮化物峰减弱, 氮化铬峰增强。这是因为在同样氮化条件下, 渗铬时间短, 表层铬浓度相对要低, 因而在表层形成的铬氮化物相对要少, 而铁氮化物相对要多。

2.4 渗层的显微硬度及分布

图 6 为渗铬后的显微硬度分布, 表面硬度在 650 ~ 850HV 左右, 且随渗铬时间的增加而增加, 渗铬时间从 2h 增加到 6h, 渗层表面硬度提高 40% 以上。经测定铬源极的硬度在 550HV 左右, 显然渗层已不再是源极材料在表层的简单沉积。X 射线衍射已表明, 渗层中存在一定量铬碳化物, 正是因为这些铬碳物的存在, 使得表层的显微硬度明显提高。比较高温渗

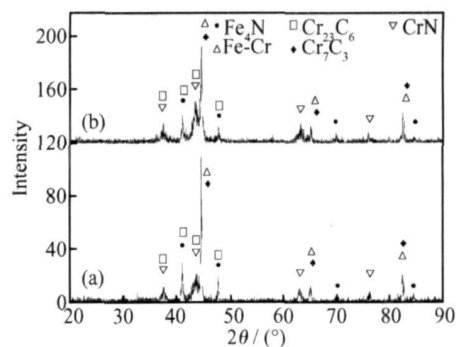


图 5 氮化后渗铬层的 X 射线衍射图谱

Fig. 5 X-ray diffraction atlas of chromized layer after ion-nitriding

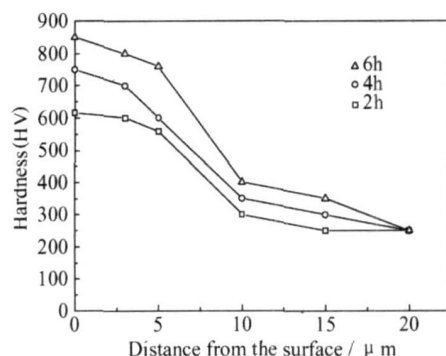


图 6 不同时间渗铬后渗层的硬度分布

Fig. 6 Micro-hardness distribution of chromized layer before ion-nitriding

铬^[7], 低温所得渗层的硬度较低, 这可能是由于低温下碳原子的扩散相对较慢, 所形成的铬碳化物量相对有限, 从而限制了表层显微硬度的提高。渗铬时间越长, 碳原子的扩散越充分, 形成的碳化物越多, 表层的硬度也就越高。在扩散层前半段, 显微硬度从 800HV 左右陡降至 400HV 左右, 此区正好是沉积层与基体接合的界面区域, 铬含量在此区的陡然减少, 使铬碳化物含量减少, 同时铬的固溶效果减弱, 导致了此区显微硬度的迅速下降。在扩散层的后半段, 硬度也较基体高, 这是铬的固溶强化的结果。随着铬浓度的逐步减小, 硬度降至基体硬度。由图 7 可见, 离子氮化后表层的硬度明显提高, 达 1000~1350HV, 较未离子氮化时提高幅度达 60% 左右, 这是由于氮化时在表层形成了铬的氮化物。但心部硬度没有明显提高, 由前面的分析可知, 沉积层下基本没有氮原子渗入, 因而硬度基本没有提高。

3 结论

(1) 碳素工具钢在 560℃ 低温状态下, 利用双辉等

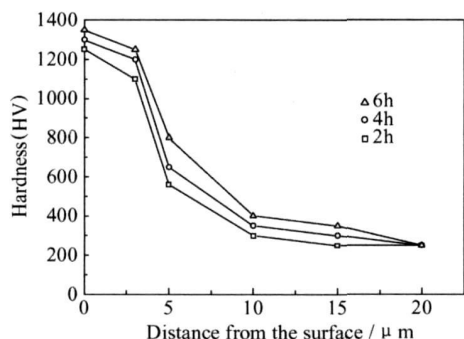


图7 不同时间渗铬再4h氮化后渗层的显微硬度分布

Fig7 Micro-hardness distribution of chromized layer after ion nitriding

离子渗铬, 能够获得良好的铬渗镀层。

(2) 在本工艺条件下, 铬渗镀层可达 $20\sim 30\mu\text{m}$, 沉积层铬浓度在 45% 以上, 扩散层铬含量呈梯度分布, 且随渗铬时间的增加而提高。

(3) 渗镀层由沉积层+ 扩散层组成, 三种工艺条件下, 沉积层厚约 $3\sim 5\mu\text{m}$, 渗镀铬的基体组织均匀, 晶粒细小, 碳化物弥散, 基体基本保持原有的组织不变。渗铬层表面物相主要由铁、铁-铬、铬碳化物 (Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6) 等组成。

(4) 渗镀层的显微硬度呈梯度分布, 2H 渗铬表层硬度达 650HV 以上, 4H 渗铬表层硬度达 760 以上, 6H 渗铬表层硬度达 850HV 以上。

(5) 碳素工具钢双辉渗铬后再对渗层离子氮化, 能显著提高表层的显微硬度, 最高增幅达 60% 以上, 但

硬度提高仅在表面沉积层范围左右。渗铬层离子氮化后表面物相由铁-铬固溶体 (Fe-Cr)、铬碳化物 (Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6)、铁氮化物 (Fe_4N)、铬氮化物 (CrN) 组成。且铁-铬固溶体和铁氮化物的衍射峰随渗铬时间的增加而减弱, 铬氮化物衍射峰随渗铬时间的增加而增强。

参考文献

- [1] 高原, 徐晋勇, 高清, 等. 一种适合于高熔点金属合金化的新技术[J]. 新技术新工艺, 2006, (3): 32- 35.
- [2] 高原, 徐重. 双层辉光离子渗金属渗入机理的研究[J]. 真空, 1993, (2): 23- 25.
- [3] 高原. 双层辉光离子渗金属物理基础的研究[J]. 热加工工艺, 1992, (5): 10- 13.
- [4] 师昌绪, 李恒德, 周廉, 材料科学与工程手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [5] 潘邻. 化学热处理应用技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2004.
- [6] 戴达煌, 周克崧, 袁镇海, 等. 现代材料表面技术科学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004.
- [7] 池成忠, 高原, 赵晋香, 等. T8 钢低温双辉等离子渗铬研究[J]. 太原理工大学学报, 2003, (3): 285- 287.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50764002); 广西研究生创新项目 (2006105950805M07); 广西区自然科学基金项目 (桂科自 0728207)

收稿日期: 2007-10-08; 修订日期: 2008-03-10

作者简介: 郑英 (1969—), 男, 硕士研究生, 工程师, 技师, 主要从事材料表面改性及数控加工方面的研究, 联系地址: 湖南交通职业技术学院机电工程系 (410000), E-mail: ying8512@sina.com

(上接第 68 页)

steel structures[A]. Proceedings of the 15th International Thermal Spraying Conference[C]. Nice, France, 1998.

- [6] MANOJ B, KHANNA A S. Performance of "Hybrid" coatings in marine environment [EB/OL]. <http://www.intmetl.com/hybrid.htm>, 2000.

- [7] LIU Yan, CHEN Yong-xiong, XU Bin-shi, et al. Electrochemical corrosion behavior of arc sprayed Zn-Al coatings[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2004, 14(S2): 443- 445.

- [8] LIU Yan, ZHU Zi-xin, MA Jie, et al. Effects of Rare earth Metal on Microstructure and Corrosion Resistance of Arc-sprayed Zn-Al-Mg Coating[A]. Proceedings of the ITSC 2005[C]. Basel, Switzerland, 2005.

- [9] XU Bin-shi, ZHU Zi-xin, LIU Yan, et al. Microstructure and electrochemical corrosion behavior of the Zn-Al-Mg coatings produced by cored wires and high velocity arc spraying[A]. Proceedings of the ITSC 2005[C]. Basel, Switzerland, 2005.

- [10] 陈永雄, 徐滨士, 许一, 等. 热喷涂 Zn-Al 合金防腐涂层技术的

研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(4): 70- 73.

- [11] 刘燕. Zn-Al-Mg-RE 粉芯丝材及其涂层自封闭机理的研究[D]. 北京: 装甲兵工程学院, 2005.
- [12] 付东兴. 舰船涂料与 Zn-Al-Mg-RE 涂层构建的复合涂层的耐蚀机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学博士学位论文, 2007.
- [13] 闫承俊, 王吉岱. 铝锌合金的研究现状及应用[J]. 中国铸造装备与技术, 2005, (4): 4- 7.
- [14] 张国英, 刘春明, 魏丹, 等. 铝锌合金中稀土及杂质的晶界行为[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2007, 28(2): 209- 212.
- [15] 梁金明, 李伟文. 铝带的生产工艺与质量[J]. 上海有色金属, 2003, 24(3): 124- 128.

基金项目: 国家自然科学基金 (50735006)

收稿日期: 2007-12-19; 修订日期: 2008-06-02

作者简介: 陈永雄 (1978—), 男, 博士生, 从事热喷涂技术的研究, 联系地址: 北京市丰台区杜家坎 21 号院士办 (100072), E-mail: yongxiongchen@yahoo.cn