

文章编号: 0253 - 9993 (2005) 05 - 0673 - 05

双层辉光离子渗 Cr 合金层组织和性能

徐晋勇^{1,2}, 龙向前², 刘燕萍¹, 王建忠¹, 隗小云¹, 高原¹, 徐重¹

(1. 太原理工大学 表面工程研究院, 山西 太原 030024; 2. 桂林电子工业学院 机电与交通工程系, 广西 桂林 541004)

摘 要: 在 Q235 钢表面进行双层辉光离子渗 Cr, 表面 Cr 含量约为 40%, 渗层厚度近 50 μm . 然后进行超饱和渗 C, 表面含 C 量达到 2.7% 左右, 超过平衡碳计算值. 随后进行淬火 + 低温回火处理, 经 X 射线衍射分析, 合金化层碳化物类型为 M_{23}C_6 , M_7C_3 , 尺寸为 1 ~ 2 μm . 表面硬度达到 HV 1 200 左右. 将表面冶金试样进行摩擦因数和耐磨性能试验, 结果表明, 表面冶金试样摩擦因数为 0.21 ~ 0.28, 耐磨性是 Q235 钢渗碳淬火试样的 1.62 倍. 将表面冶金试样在 10% 的 H_2SO_4 、3.5% 的 NaCl 水溶液和 H_2S 富液 (含 H_2S 5 ~ 8 g/L, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 20 g/L) 中进行电化学腐蚀试验, 结果表明, 表面冶金试样在 10% 的 H_2SO_4 、3.5% 的 NaCl 水溶液和 H_2S 富液中的耐腐蚀程度比 Q235 基体试样分别提高了 2.35, 3.10, 2.14 倍.

关键词: 辉光离子渗 Cr; 表面冶金; 超饱和渗碳; 耐磨性; 耐蚀性

中图分类号: TG156.81 **文献标识码:** A

Structure and property on chromium alloy layer by double glow discharge technology

XU Jin-yong^{1,2}, LONG Xiang-qian², LU Yan-ping¹, WANG Jian-zhong¹, KU I Xiao-yun¹, GAO Yuan¹, XU Zhong¹

(1. Research Institute of Surface Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. Dept of Electronic Machinery and Transportation Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: Introduced a high chromium and high carbon alloy layer was produced on Q235 steel with the double glow plasma metallurgy. The fundamental principle is that alloy element Cr was penetrated into the Q235 steel in a vacuum chamber by glow discharge sputtering so that the content of Cr alloyed layer was about 40% on the surface of Q235 steel and the depth of coating is almost to 50 μm , respectively. Then ultra-saturation carbonization made surface carbon content reach 2.7% around exceeding balancing carbon calculating values. Subsequently by quenching and low-tempering heat treatment the martensite matrix on which uniform, compact and dispersing carbide structure distributed was formed without eutectic ledeburite on the surface alloy layer. It was analyzed by X-ray diffraction that the types of layers' carbide were M_{23}C_6 and M_7C_3 , which dimension was 1 ~ 2 μm and the surface hardness reached HV 1 200 around. The abrasion experiments were carried out on the high chromium and high carbon sample and Q235 steel carburized + quenched + low-tempered samples. The results indicated that the sliding friction coefficient is 0.21 ~ 0.28 and the wearability is more than 1.62 times in comparison with Q235 steel carburized + quenched + low-tempered. In the 10% H_2SO_4 , 3.5% NaCl water solution and H_2S pregnant solution (H_2S 5 ~ 8 g/L, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 20 g/L), the electrochemical corrosion experiments were carried out on the double

收稿日期: 2005 - 05 - 24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50374050); 山西省自然科学基金资助项目 (20031050)

作者简介: 徐晋勇 (1962 -), 男, 江苏宜兴人, 高级工程师, 博士研究生. Tel: 0773 - 5849803, E - mail: xujinyong62@163.com

glow plasma infiltration Cr samples and Q235 steel samples. The results indicated that the corrosion resistance of the double glow plasma infiltration Cr samples are increased 2.35, 3.10, and 2.14 times than Q235 steel samples.

Key words: glow plasma chromium impregnation; surface metallurgy; ultra-saturation carbonization; wear resistance; corrosion resistance

高 Cr 钢中因含 Cr, C 量较高, 使共析及共晶点左移, 共晶碳化物较多, 又称之为莱氏体钢^[1]. Cr 大部分集中在 M_7C_3 型共晶碳化物中, 是促成碳化物不均匀分布的主要元素. 由于有这种大量的共晶莱氏体及碳化物的分布不均匀, 从而使其在热处理时出现不均匀变形, 有过烧过热现象发生. 力学性能呈现各向异性, 特别是粗大的角状碳化物, 是引起材料在使用过程中自发脆裂的重要原因^[2]. 本课题的基本思路是利用双层辉光离子渗金属技术^[3], 在 Q235 钢表面渗入合金元素 Cr, 形成表面含 Cr 层. 因合金元素 Cr 在 γ -Fe 中无限互溶, 从而在一定范围内使基材表面达到较高 Cr 含量, 随后进行超饱和渗 C, 在韧性好、价格低廉的碳钢基体上获得耐蚀和耐磨性能良好的高 Cr 合金层, 可替代一般冷冲模具钢, 同时, 应用于煤炭、石油、化工等要求耐腐蚀、耐磨损的行业, 也将是一种较好的工艺方法.

1 试验方法和检测手段

1.1 样品制备

在自制的小型离子渗金属炉中进行 Q235 钢表面离子渗 Cr. 首先在真空容器内设置提供欲渗合金元素丝状 Cr, 将它们置于尺寸为 $\phi 80 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ (壁厚) 的桶形阴极圆周上, 试样放置在桶形阴极中间. 在辉光放电条件下, 由源极溅射出来的 Cr 粒子到达工件表面时被工件表面吸附, 借助扩散过程和离子轰击效应由表面向里扩散, 进而在工件表面形成一定厚度的合金渗层. 合金渗层的厚度、组成和质量可以通过调整工作气压、工作电压、保温温度与保温时间等工艺参数来加以控制. 之后进行超饱和渗 C、淬火及回火复合处理.

(1) 等离子表面渗 Cr 工艺参数 极限真空度 5 Pa; 工作气压为 35 ~ 45 Pa; 工作气体为氩气; 工作电压 400 ~ 500 V; 保温温度 1 050 , 保温时间 4 h 保温结束随炉冷却.

(2) 渗碳及淬火工艺 采用固体渗碳剂装箱渗碳, 新旧渗碳剂配比 1:3. 渗碳温度 920 , 保温时间 5 h, 渗碳后出炉直接油中淬火.

(3) 回火 回火温度 160 , 保温时间 2 h

1.2 分析检测仪器

本研究采用 GDA750 型辉光放电光谱分析仪测定渗层成分; 用 Axiovert 25CA (Zeiss) 光学图像分析仪观察渗金属层组织形貌; 用日本理学 X 射线衍射分析仪对渗 Cr 渗 C 试样进行相的测定; 用 M-400-H1 显微硬度计检测试样的表面硬度; 用红外碳硫仪 CS-901B 测定表面含 C 量; 用 WTM-1E 可控气氛微型摩擦磨损试验仪和 M-200 材料磨损试验机进行磨损试验.

2 试验结果和分析

2.1 渗 Cr 层成分分析

由图 1 可见, 渗层表面 Cr 含量达到 40% 左右, 距表面 1 μm 时, Cr 含量降到 25% 左右, 之后, 渗层中 Cr 含量平缓分布, 由表及里均匀下降, 是典型的梯度冶金结合材料. 距表面 30 μm 时, Cr 含量约为 16%.

2.2 渗 Cr 层的金相组织

图 2 为渗 Cr 层的金相组织照片. 可见, Q235-A 钢基体与渗 Cr

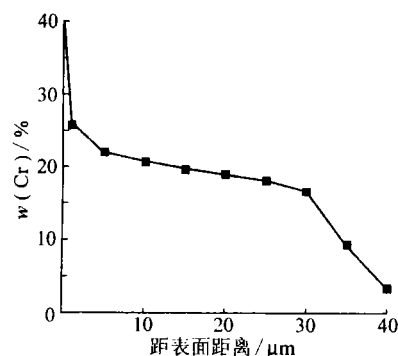


图 1 渗 Cr 层成分分布曲线

Fig. 1 Distribution of Cr in alloying layer

层有一明显分界线，这是因为 Cr 是缩小 γ 区的元素，当渗 Cr 开始时，基体组织处于奥氏体状态，渗入时首先形成 Cr 在 γ -Fe 中的固溶体。随着基体表面 Cr 含量的增加，当达到一定的浓度时在基体表面形成 Cr 在 γ -Fe 中的晶核，随着时间的延长和表面浓度的进一步增高，晶核不断长大，呈柱状晶不断地向内延伸。此时在表面形成一定厚度的 Cr 在 γ -Fe 中的固溶体，在其前沿为厚度较薄的 Cr 在 γ -Fe 中的固溶体，内部为奥氏体组织。此时高温组织由表及里为：Cr 在 γ -Fe 中固溶体 + Cr 在 γ -Fe 中的固溶体 + 奥氏体基体。在 γ -Fe 与 α -Fe 之间由于晶体结构的差异产生了明显的分界面，此分界面随着时间的延长和表面浓度的增高向内平行推移。渗 Cr 保温结束进行冷却，当温度低于相变点时，Cr 在 γ -Fe 中的固溶体和奥氏体基体发生相变，转变为体心立方结构的 α -Fe，高温时的 γ -Fe 与 α -Fe 之间由于晶体结构的差异产生的分界面，因相变时分界面晶格原子的错配排列被保留了下来，成为渗层与基体的分界面，形成了金相组织中的基体与渗层之间的分界线。由于 Cr 是碳化物形成元素，渗入的 Cr 将与基体中的 C 形成碳化物。因此，室温渗层的金相组织为 Cr 在 α -Fe 中固溶体及 Cr 的碳化物 + α -Fe 的基体组织。

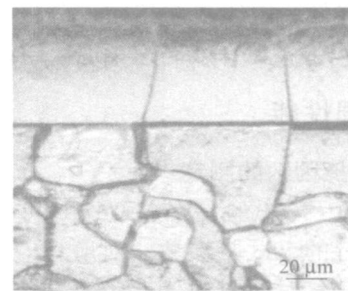


图 2 渗 Cr 层金相组织

Fig. 2 Microstructure of alloyed layer with Cr

2.3 渗 Cr 渗 C 层的金相组织

渗 Cr 渗 C 后的金相组织如图 3 所示，可见，碳化物细小均匀，主要是粒状或短棒状形态，无共晶的莱氏体组织。其原因是合金元素 Cr 是碳化物形成元素，渗 C 后形成高合金高碳层，合金层中碳化物在低温固态形成，较细小，且没有冶金高速钢中碳化物的结晶、凝固、析出过程，故无莱氏体共晶碳化物组织，此碳化物是在低温下固态形成的，生长速率小，形核率高。如形成 $Cr_{23}C_6$ 型的碳化物，1% 的 Cr 所需含 C 量约为 0.060%^[4]。表面平均的 Cr 含量约为 40% 以上，所需 C 量可达 2.0% 以上。如此高的 Cr 及 C 量，将形成大量的碳化物。

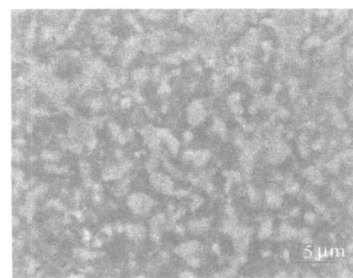


图 3 渗 Cr 渗 C 层金相组织

Fig. 3 Microstructure of alloyed layer with Cr and C

2.4 渗层的 X 射线衍射检测

Q235 钢试样经双层辉光等离子表面渗 Cr + 渗 C + 淬火 + 低温回火后的相结构分析结果如图 4 所示。可见，渗层中的碳化物主要由 $Cr_{23}C_6$ 、 Cr_7C_3 组成。

2.5 渗 Cr + 渗 C + 淬火 + 低温回火后的显微硬度

渗 Cr + 渗 C + 淬火 + 低温回火后试样的显微硬度如图 5 所示，可见，表面硬度达 HV1 200 左右，有大量弥散、均匀、细小、硬度高的碳化物使硬度达到最高值，伴随着向内部 Cr 碳化物的逐渐减少，硬度值

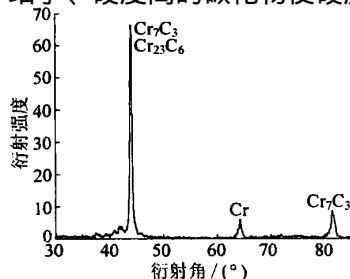


图 4 渗 Cr + 渗 C + 淬火 + 低温回火 X 射线衍射检测结果

Fig. 4 X-ray diffraction testing result of chromium impregnation + carbonization and quenching + low tempering

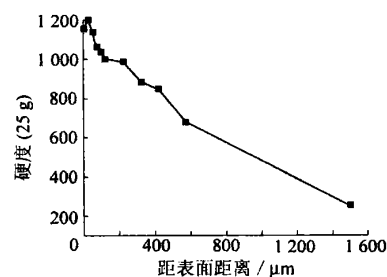


图 5 硬度分布曲线

Fig. 5 Hardness curve of sample

也逐渐降低。用体视金相初步分析, 表面碳化物体积百分比达 40%以上, 比一般高速钢退火组织中的碳化物含量还多。

3 磨损性能

3.1 摩擦因数的测定

摩擦因数试验是在 WTM-1E 可控气氛微型摩擦磨损试验仪上进行的, 试验参数: 对磨球直径为 3 mm; 运行转速为 500 r/min; 对磨材料为 TSG (碳素 15); 试验载荷为 50 g, 试验时间 20 min, 试验为干摩擦。渗 Cr+渗 C+淬火+低温回火试样摩擦因数与磨损时间的关系曲线如图 6 所示。试验表明, 试样的摩擦因数摩擦前 10 min 在 0.21~0.25 之间, 后 10 min 在 0.25~0.28 之间, 摩擦因数基本稳定。

3.2 磨损量的测定

磨损量用称重法测定。试样每次磨损时间为 10 min, 用精度为 0.1 mg 的分析天平称量试样磨损前后的质量, 两者之差即为被检试样的磨损量。作为对比, 对 Q235 钢也进行了相同条件下的渗 C+淬火试验。

磨损量试验采用 M-200 材料磨损试验机, 被测试样为上试样, 固定不动; 下试样为摩擦配副 GCrl5 钢渗金属+渗 C+淬火 (HRC64) 圆环, 圆环直径 40 mm; 试验载荷 40 kg; 摩擦速度为 400 r/min (0.84 m/s); 磨损时间为 50 min; 采用机油润滑, 使用自制滴油装置, 滴量为 2 滴/min

渗 Cr+渗 C+淬火+低温回火试样与 Q235 钢渗 C+淬火试样的磨损量与时间的关系如图 7 所示。可见, 渗 Cr+渗 C+淬火+低温回火试样在前 30 min, 磨损量依次减小, 之后处于稳定; Q235 钢渗 C+淬火试样在前 40 min, 磨损量依次减小, 之后处于稳定。磨损 50 min 后, 以渗 Cr+渗 C+淬火+低温回火试样为基准, Q235 钢渗 C+淬火试样磨损量是其 1.62 倍。在磨损初期, 两种试样的磨损量较大, 与其表面粗糙度有关。磨损稳定后, 渗 Cr+渗 C+淬火+低温回火试样马氏体基体上均匀分布的细小弥散碳化物组织起到了良好的抗磨损能力。

4 腐蚀试验

用恒电位法测试极化曲线, 对 Q235 钢经双层辉光等离子表面渗 Cr+渗 C+淬火+低温回火试样与 Q235 钢基体试样进行对比分析。试验温度 20℃, 在大气下进行。试样的有效面积为 1 cm², 其余非工作面均用有机硅胶密封。将试样用丙酮、酒精蒸馏水冲洗干净, 然后将试样浸入腐蚀液中稳定 10 min 检测其自腐蚀电位。进行阴极和阳极极化, 电位扫描速度为 30 mV/min, 以饱和甘汞电极 (SCE) 作为参比电极, Pt 电极作为辅助电极。采用塔菲尔直线外推法^[5], 测定金属的腐蚀电流 i_{corr} , 由法拉第定律计算腐蚀速度, 即 $v = 3.73 \times 10^4 M i_{\text{corr}} / n$, g / (m² · h), 其中 v 为腐蚀速度; M 为金属原子量; n 为金属原子价; i_{corr} 为腐蚀电流。

表 1 为 Q235 钢经双层辉光等离子表面渗 Cr+渗 C+淬火+低温回火 (渗金属) 试样与 Q235 钢基体试样在 10% 的 H₂SO₄, 3.5% 的 NaCl 水溶液和 H₂S 富液 (含 H₂S 5~8 g/L, NH₃ · H₂O 20 g/L) 中的极化曲线的电化学测试结果。数据表明, 渗金属试样比基体试样的耐腐蚀性能有所提高。渗金属试样在 10% 的 H₂SO₄, 3.5% 的 NaCl 水溶液和 H₂S 富液中的耐腐蚀性比 Q235 基体试样分别提高了 2.35, 3.10, 2.14 倍。

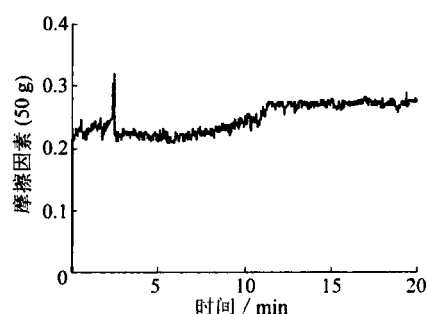


图 6 摩擦因数与磨损时间的关系曲线

Fig. 6 The relationship curve of friction coefficient and wear time

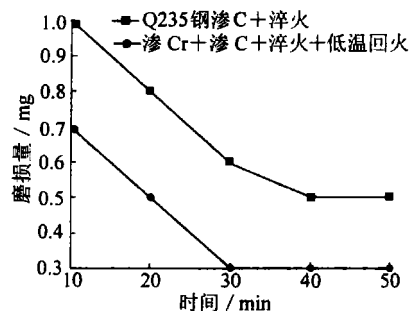


图 7 磨损量与时间的关系曲线

Fig. 7 The relationship curves of wear quantity and wear time

表 1 3种腐蚀液电化学测试结果对比

Table 1 Results comparison of sample electrochemical test in 10% H₂SO₄, 3.5% NaCl and H₂S

试 样	10% H ₂ SO ₄		3.5% NaCl水溶液		H ₂ S富液	
	Q235钢	渗金属	Q235钢	渗金属	Q235钢	渗金属
维钝电流 /mA · cm ⁻²	-	-	660.693	669.885	0.724	-
腐蚀电流 /mA · cm ⁻²	12.589	5.761	0.115	0.039 8	1.258 9	0.631 0
腐蚀电位 /mV	- 328.148	- 370.370	- 796.281	- 807.510	- 659.260	- 951.850
腐蚀速度 /g · m ⁻² · h ⁻¹	131.103 9	55.866 0	1.197 6	0.385 9	13.110 3	6.118 9
相对腐蚀速度	2.35	1.00	3.10	1.00	2.14	1.00

5 结 论

Q235钢经双层辉光等离子表面渗 Cr处理后,可获得表面 Cr含量高达 40%的梯度冶金结合材料。Q235钢试样经双层辉光等离子表面渗 Cr+渗 C+淬火+低温回火后,碳化物细小均匀,主要是粒状或短棒状形态,无共晶的莱氏体组织;渗层中的碳化物主要由 Cr₇C₃、Cr₂₃C₆组成,表面硬度可达 HV1 200左右;试样的耐磨性是 Q235钢渗 C+淬火的 1.62倍;试样在 10%的 H₂SO₄, 3.5%的 NaCl水溶液和 H₂S富液中的耐腐蚀性比 Q235基体试样分别提高了 2.35, 3.10, 2.14倍。

参考文献:

- [1] 徐 进. 模具钢 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998. 184
- [2] 章守华. 合金钢 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1981. 180
- [3] 徐 重. 等离子表面冶金技术的现状与发展 [J]. 中国工程科学, 2002 (2): 36~41.
- [4] 郭耕三. 高速钢及其热处理 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1985.
- [5] 刘永徽. 电化学测试技术 [J]. 北京航空学报, 1987 (4): 63~65.

2006年《煤炭学报》征订启事

《煤炭学报》是中国煤炭学会主办的、向国内外发行的煤炭科学技术方面的综合性学术刊物。主要刊载煤田地质与勘探、煤矿开采、矿山测量、矿井建设、煤矿安全、煤矿机械工程、煤矿电气工程、煤炭加工利用、煤矿环境保护等方面的科学研究成果论著和学术论文,以及煤矿生产建设、企业管理经验的理论总结,也刊载重要学术问题的讨论及国内外煤炭科学技术方面的学术活动简讯。

《煤炭学报》刊载的论文具有较高的学术价值和文献收藏价值,被 Ei、IEA Coal Abstract CD-ROM、中国科学引文数据库、SCI 科学技术文摘速报(日本)、Coal Highlights、中国学术期刊文摘等国内外 20 多种重要文摘检索系统所收录。1992 年荣获首届全国优秀科技期刊评比二等奖,中国科学技术协会优秀学术期刊二等奖,北京市新闻出版局、北京市科学技术期刊编辑学会全优期刊奖。1996 年荣获第二届全国优秀科技期刊评比一等奖,中国科学技术协会优秀科技期刊一等奖。1999 年荣获首届国家期刊奖。2004 年入选百种中国杰出学术期刊。

《煤炭学报》深受广大作者、读者的爱护和支持,也受到各级部门的重视,在学术水平上具有较高的地位,很多单位都将在《煤炭学报》发表的文章作为作者学术水平考核指标之一。

《煤炭学报》是双月刊,每期 136 页,每册订价 18.00 元,全年共收费 108.00 元。欲订阅者可直接与本编辑部联系,编辑部随时办理订阅手续。

本刊地址:北京市和平里煤炭科学研究总院内《煤炭学报》编辑部 邮政编码:100013

联系电话:(010) 84262930, E-mail: mtxbhj@126.com, mtxb@vip.163.com