doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2012.02.011

# 钨钼钇共渗强化层的回火硬度及红硬性\*

吴宏观<sup>1</sup>,蔡航伟<sup>2</sup>,马志康<sup>2</sup>,王成磊<sup>2</sup>,李 冰<sup>2</sup>,高 原<sup>2</sup>

(1. 江汉大学 机电与建筑工程学院,武汉 430056;2. 桂林电子科技大学 材料科学与工程学院,广西 桂林 541004)

**摘 要:**利用双层辉光等离子渗金属技术,在Q235 钢表面分别进行钨钼钇共渗与钨钼共渗,形成均匀致密合金扩散层;共渗后,将两种试样分别在960 ℃、980 ℃、1020 ℃下进行8h渗碳及淬火,并在200 ℃低温回火1h。之后将两者在1020 ℃渗碳及淬火,并分别进行200~700 ℃回火。采用显微硬度仪检测其表面硬度,采用光学显微镜、SEM及EDS分别对渗层进行金相组织及成分分析。结果表明:其回火特征与冶金高速钢类似,在500 ℃时出现"二次硬化"现象,回火硬度达到峰值,且前者高于后者。将经过1020 ℃渗碳淬火后的两种试样在600 ℃下保温1h后空冷,重复4次后,前者与后者的表面硬度最大值分别达到750 HV<sub>0.05</sub>、650 HV<sub>0.05</sub>。

关键词: 钨钼钇共渗; 钨钼钇共渗强化层; 回火硬度; 红硬性

中图分类号: TG174.445; TQ156.5 文献标识码: A 文章编号: 1007-9289(2012)02-0063-06

# Tempering Hardness and Red-hardness of Strengthen-layer after Plasma W-Mo-Y Surface Alloying Process

WU Hong-guan<sup>1</sup>, CAI Hang-wei<sup>2</sup>, MA Zhi-kang<sup>2</sup>, WANG Cheng-lei<sup>2</sup>, LI Bing<sup>2</sup>, GAO Yuan<sup>2</sup> (1. School of Electromechanical and Architectural Engineering, Jianghan University, Wuhan 430056; 2. School of Materials Science and Technology, Guilin University of Electronic Technology, Guilin Guangxi, 541004)

**Abstract**: A uniform dense alloying-diffusion-layer on the surface of Q235 steel was formed by the double glow plasma W-Mo-Y surface alloying process and W-Mo surface alloying process respectively in order to form. Then they were conducted low temperature tempering process at 200 °C for 1 h after carburizing and quenching process at 960 °C, 980 °C and 1 020 °C for 8 h respectively. Afterwards two surface alloys were carburized and quenched at 1 020 °C, and then tempered at 200~700 °C respectively. The micro-hardness and its distribution, microstructure and content distribution of alloying layer were analyzed respectively by micro-hardness tester, metalloscope, SEM and EDS. The results is showed as follows: the tempering behavior of the layers is the same as that of the metallurgy high speed steel. The secondary hardening occures at 500 °C, when the tempering hardness reaches the maximum, higher than that of W-Mo surface alloy. When two surface alloys that are conducted by carburizing and quenching process at 1 020 °C for 1 h, their maximum hardness values become 750 HV<sub>0.05</sub> and 650 HV<sub>0.05</sub> respectively after being repeated for 4 times.

Key words: W-Mo-Y surface alloying; strengthen-layer of W-Mo-Y alloy; tempering hardness; red-hardness

收稿日期: 2011-11-19; 修回日期: 2012-01-04; 基金项目: \* 国家自然科学基金(50764002); 信息材料广西重点实验室主任研究课题 (桂科能 0710908-06-Z); 广西区自然科学基金(2010GXNSFD013008)

作者简介:吴宏观(1966-),男(汉),湖南长沙人,讲师,硕士;研究方向:等离子表面改性研究

网络出版日期: 2012-03-19 16:27; 网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20120319.1627.001.html 引文格式: 吴宏观,蔡航伟,马志康,等. 钨钼钇共渗强化层回火硬度及红硬性 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(2): 63-68.

#### 0 引 言

钨、钼元素加入钢铁材料中,经淬火与回火 后具有一定的红硬性,因此在提高材料高温硬度 方面,钨和钼合金元素成为冶金工模具材料的首 选加入元素。但因其碳化物分布不均匀、合金元 素含量高、价格昂贵等问题,限制了其大量应 用<sup>[1]</sup>。表面合金化技术的出现,很好地解决了这 些问题,并成为研究热点[2-3]。稀土在渗碳与渗 氮方面的催渗作用是化学热处理领域研究最早、 应用最广泛的工艺。许多研究工作表明,稀土元 素对表面改性效果良好,稀土的渗入加快了碳原 子与氮原子的扩散速度,促进了碳化物和氮化物 在表层的形成与沉淀析出,改善了渗层的组织结 构与性能[4-5]。文中在等离子表面钨钼共渗的基 础上,加入具有我国资源优势的稀土元素钇,形 成表面钨钼钇共渗层,并将钨钼钇共渗试样和钨 钼共渗试样经过渗碳、淬火与回火强化工艺,形 成表面强化层。通过比较两种试样表面硬度与 红硬性,分析稀土钇元素的加入对强化层的 影响。

# 1 试验条件

#### 1.1 试样材料

试样材料为退火态的 Q235 钢,显微硬度为 150~200 HV<sub>0.05</sub>,试样尺寸为 70 mm × 20 mm × 2 mm,化学成分如表 1 所示:

#### 表 1 Q235 钢化学成分表 (质量分数/%)

Table 1 Chemical composition of low carbon steel Q235  $(\omega/\%)$ 

Element	С	Mn	Si
Mass fraction	0.14~0.22	0.3~0.65	≪0.3
Element	Р	S	Fe
Mass fraction	≪0.045	≪0.05	Allowance

采用质量分数比为 1:4 的钨、钼粉末冶金合 金板,钨钼板的尺寸为 110 mm× 50 mm× 5 mm; 冶金钇板,纯度为 99 %,尺寸为 100 mm× 80 mm × 8 mm。固体渗碳的新旧渗碳剂比为 1:3,渗碳 后进行水淬。

#### 1.2 试验方法

采用功率为 15 kW 的 LDMC-1 型多功能等 离子化学热处理设备进行渗金属工艺,阴极电源 (试样用电源)为脉冲电源,源极电源为直流电 源;辅助阴极采用碳钢制备尺寸为180 mm× 140 mm× 190 mm 的长方形盒,将试验材料、钨 钼合金板和钇板置于辅助阴极内,采用 WDL-31 型光电温度计测试渗金属工作温度;选择源极电 压-800 ~ − 1 000 V, 阴极电压-600 ~ -700 V,占空比 0.2~0.8,极间距 25 mm,气压 30 Pa,保温温度为1 000 ℃,保温时间 3 h 的工 艺进行钨钼钇共渗与钨钼共渗。共渗后,将两者 分别进行 960 ℃×8 h、980 ℃×8 h、1 020 ℃× 8 h渗碳及淬火,然后进行 200 ℃×1 h 低温回 火,再将两种试样在1020℃渗碳及淬火,并分别 在 200 ℃、300 ℃、400 ℃、500 ℃、600 ℃、700 ℃ 回火,每个温度均保温1h,检测两者在不同回火 温度下的硬度;将钨钼钇强化试样与钨钼强化试 样加热至600℃,保温1h后空冷,重复4次后, 去除其氧化皮,检测其红硬性,最后将强化层经 相同浓度(体积分数为4%)硝酸酒精腐蚀。

#### 1.3 表征手段

采用 CMM-30 型光学显微镜对试样进行渗 层金相组织分析,用 Jeol/JSM-5610LV 型扫描 电子显微镜及能谱仪对渗层进行成分分析,并用 Brukeer-axs-D8 型 X 射线衍射仪对其进行物相 检测,采用 HV-1000 型显微硬度仪检测在不同 温度下淬火及低温回火时强化层的表面硬度。

#### 2 试验结果与讨论

#### 2.1 钨钼钇共渗与钨钼共渗的组织及成分

钨钼钇共渗与钨钼共渗后,典型的渗层金相 组织分别如图 1(a)、(b)所示。渗层组织为柱状 晶,渗层与基体之间有一明显的界面。用能谱仪 对钨钼钇渗层进行成分分析(见图 2),表面钨、 钼、钇的含量分别为 2.58%、6.29%、4.7%;在距 离表面 5  $\mu$ m 与 25  $\mu$ m 处,钨、钼、钇的含量分别 为:1.80%、5.24%、1.84% 和 1.33%、4.49%、 4.47%。钨、钼的含量随与表面距离的增加向内逐 渐平缓减少,在渗层中呈梯度分布;钇原子在渗层 中分布不均匀,在晶界处发生偏聚。



图 1 共渗金相组织图 (a) 钨钼钇共渗 (b) 钨钼共渗 Fig. 1 Optical morphologies of W-Mo-Y surface alloying (a) and W-Mo surface alloying (b)



图 2 元素的浓度分布 Fig. 2 Concentration distribution of the elements

#### 2.2 不同温度下淬火及低温回火的硬度

在不同温度下,钨钼钇共渗与钨钼共渗试样 的显微硬度检测结果如表 2 所示。由试验结果 可以得出:

第一,随着渗碳及淬火温度的升高,强化层表 面硬度明显提高。这是因为随着渗碳淬火温度的 升高,奥氏体中碳的溶解度增加,试样表面溶解的 碳增多(如表3所示),从而渗层中的碳化物也增多 (见图 3),碳化物呈颗粒状弥散分布在表面强化层 上,碳化物颗粒直径小于1 μm,并因更多的合金元 素和碳原子溶入奥氏体中,导致硬度提高<sup>[6]</sup>。

第二,稀土钇的加入促进了碳化物的形成 (见图 4(a)、(b))。由于原子半径的差别(稀土原 子半径比铁原子半径约大 40 %), 纪原子渗入钢 后,将引起周围铁原子晶格畸变, 碳原子在畸变 区偏聚以降低系统的自由能。在渗碳的过程中, 偏聚区的碳浓度容易满足形成碳化物核心的成 分条件,因而促进了碳化物的形成。若碳浓度继 续增加,随着扩散的进行,将沉淀析出碳化物。 因晶核数量多, 渗碳温度低, 金属原子扩散能力 有限, 形成的碳化物细小, 大量成弥散分布的细 小颗粒状碳化物在渗层中阻碍了奥氏体晶粒的 长大,导致奥氏体晶粒明显细化<sup>[7]</sup>。钇的加入可 促进渗层形成足够多的碳化物核心, 为其后碳化 物的弥散析出创造良好的条件。

表 2 不同渗碳淬火温度下的显	(HV <sub>0.05</sub> )		
Table 2 Microhardness at	different	carbur	izing and
quenching temperatures			( $HV_{0.05}$ )
Temperature/(°C)	960	980	1 020
W-Mo-Y surface alloying	1 050	1 043	1 052
W-Mo surface alloving	805	845	950

# 表 3 不同渗碳淬火温度下钨钼钇共渗试样表面的含碳量 (质量分数/%)

Table 3 Carbon content of W-Mo-Y surface alloying at different carburizing and quenching temperatures( $\omega/\%$ )

Temperature/(°C)	960	980	1 020
Carbon content/ ½	1.28	1.36	1.51



(a) W-Mo-Y surface alloying at 960 °C

(b) W-Mo-Y surface alloying at 980 °C



(c) W-Mo-Y surface alloying at 1 020  $^\circ\!\mathrm{C}$ 

(d) W-Mo surface alloying at 1 020 °C

图 3 不同温度下渗碳淬火的 SEM 照片 Fig. 3 SEM morphologies of sursface alloy after carburizing and quenching process



(a) W-Mo-Y surface alloying (mark position in figure 3(c)) (b) W-Mo surface alloying (mark position in figure 3(d))

图 4 共渗后 1 020℃渗碳淬火的碳化物形貌

Fig. 4 SEM morphologies of surface alloying carbides after carburizing and quenching process at 1 020  $^\circ\!\!\mathrm{C}$ 

# 2.3 不同回火温度下的硬度

试样(共渗+1 020 ℃渗碳及淬火+回火)表 面的硬度结果如图 5 所示。随着回火温度的变 化,两种试样表面的硬度值变化趋势相近,但钨 钼钇强化层的表面硬度明显较钨钼强化层高。



图 5 不同回火温度下的硬度

Fig. 5 Hardness at different tempering temperatures

两种试样表面硬度回火特性为:200~400 ℃时,随着回火温度的升高,表面硬度降低;400~500 ℃时,随回火温度的升高,表面硬度增大,在500 ℃时出现"二次硬化现象",硬度达到峰值;当回火温度在 600~700 ℃时,试样表面的硬度急剧下降。

产生这种回火特性的原因是:两种试样的表 面强化层,因含有大量的碳与合金元素,使 M<sub>s</sub> 点 (即马氏体转变的起始温度)与 M<sub>f</sub> 点(即马氏体 转变终了温度)明显降低。在渗碳及淬火后的组 织均为马氏体+残余奥氏体。残余奥氏体处于 过冷的不稳定状态,马氏体处于碳的过饱和状 态,它们都趋向转变为稳定状态的组织,且具备 这种转变的热力学趋势,但是必须是外界给其一 定的能量才能驱动这种转变。

以 1 020 ℃渗碳淬火后的钨钼钇共渗试样为 例,X 射线衍射图如图 6 所示。渗层的物相为:  $\alpha$ -Fe、Fe<sub>2</sub>C、W<sub>2</sub>C、Fe<sub>2</sub>MoC、MoC、Fe<sub>3</sub>C、Mo<sub>2</sub>C、 Y<sub>2</sub>C<sub>3</sub>。由此可知,渗层中的碳化物类型主要为: M<sub>3</sub>C、M<sub>2</sub>C 与 MC 型碳化物。

在 200~300 ℃回火时,由于从马氏体中析 出 ε-碳化物,故其硬度降低。当在 300~400 ℃ 回火时,ε-碳化物转变为渗碳体型碳化物并开始 发生聚集现象,淬火内应力消除,试样表面硬度 有所下降;当 400~500 ℃回火时,M<sub>3</sub>C 型碳化物 重新溶入基体中,M<sub>2</sub>C、MC型碳化物从马氏体析 出并与基体发生共格关系,试样表面硬度升高, 在 500 ℃时出现"二次硬化"现象,硬度达到峰 值;当 500~700 ℃回火时,马氏体迅速分解,碳 化物聚集长大,试样表面硬度降低。"二次硬化" 的作用之一是残余奥氏体的转变,由于表面含碳 量较高,在高温淬火下,残余奥氏体是存在着的。 在回火过程中,随着温度升高,使得残余奥氏体 中的合金元素析出,并形成碳化物,而且残余奥 氏体的马氏体应力得以减少,提高了此部分的残 余奥氏体的马氏体转变点,也使得残余奥氏体转 变为马氏体,从而提高了硬度,为二次硬化做出 了贡献。



图 6 钨钼钇共渗试样 1 020 °C 渗碳淬火的渗层 X 衍射图 Fig. 6 XRD pattern of the diffusion layer at 1 020 °C

从图 5 与图 7 硬度曲线可以看出,钨钼钇强 化层表面硬度比钨钼强化层高。这是由于稀土 钇的加入促进了碳化物的形成,使得碳化物更加 细小、均匀、弥散。



#### 2.4 红硬性研究

红硬性试验结果如图 8 所示。随着渗碳淬 火温度的升高,两种试样的红硬性均升高。当渗 碳淬火温度为 1 020 ℃时,两种试样的红硬性达 到最大值,此时钨钼钇强化层与钨钼强化层表面 硬度分别达到 750 HV<sub>0.05</sub>、650 HV<sub>0.05</sub>。显然,钨 钼钇强化层红硬性高。





红硬性的大小与渗碳淬火温度、合金元素的 含量和种类及碳化物的多少有关<sup>[8]</sup>。淬火温度 越高,溶入奥氏体中的碳和合金元素也越多,高 温回火时,析出的碳化物也多,红硬性较高。随 着渗碳淬火温度的升高,钨钼钇强化层与钨钼强 化层中的奥氏体里溶入的碳与合金元素的含量 也增加;高温回火时,析出的碳化物也增多。因 此,在1020℃两种强化层红硬性也达到最高。

# 3 结 论

(1)钨钼钇共渗强化层与钨钼共渗强化层表 面硬度,随着渗碳淬火温度的升高而提高。当渗 碳淬火温度为1020℃时,两种试样的表面硬度 分别达到最大值:1 052 HV<sub>0.05</sub> 与 950 HV<sub>0.05</sub>,且 当渗碳淬火温度相同时,前者硬度高于后者。

(2)钨钼钇共渗强化层与钨钼共渗强化层的 回火特征与冶金高速钢类似,在500℃时出现 "二次硬化"现象,回火硬度达到峰值;在相同回 火温度下,前者硬度高于后者。

(3)钨钼钇共渗强化层与钨钼共渗强化层的 红硬性均随渗碳淬火温度的升高而增大,在 1020℃渗碳淬火,并在600℃下保温1h后空 冷,重复4次后,前者与后者的表面硬度分别达 到750 HV<sub>0.05</sub>与650 HV<sub>0.05</sub>。

(4)稀土钇元素的加入,可以提高试样表面 的渗层硬度、回火硬度及红硬性。

# 参考文献

- [1] 戚正风, 王传雅, 孙明仁. 无莱氏体高速钢 2W-3Mo-4Cr -6V [J]. 特殊钢, 1996, 17(3): 11-15.
- [2] 高原,徐重.双层辉光离子渗金属技术的效果及应用[J]. 中国表面工程,2006,19(4):1-7,12.
- [3] Gao Yuan, Xu Jin-yong, Gao Qing. Analysis on Characteristics of Double Glow Discharge Plasma Surface Alloying Process [J]. Hot Working techn, 2000(6): 56-59.
- [4] 刘志儒,朱法义,蔡成红.稀土元素对 20CrMnTi 钢渗碳 和碳氮共渗过程的影响及生产的应用[J].金属热处理, 1987,12(10):17-24.
- [5] 徐进,刘家浚,朱昊,等.稀土表面工程及其摩擦学应用的研究现状[J].中国表面工程,2001,14(1):20-23.
- [6] 黄拿灿,胡社军. 稀土表面改性及其应用 [M]. 北京: 国 防工业出版社, 2007: 71-75.
- [7] 钟华仁. 钢的稀土化学热处理 [M]. 北京: 国防工业出版 社, 1998: 4-15.
- [8] 邓玉昆,陈景榕,王世章.高速工具钢[M].北京:冶金 工业出版社,2002,3:171-120.

作者地址:广西省桂林市金鸡路1号 541004 桂林电子科技大学花江校区 材料与科学工程学院 Tel:(0773)2293559(高原)

E-mail: gaoyuanguilin@126.com