Vol. 25 No. 2 April 2012

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 \*

是宏观<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  $\mathbb C$ 、980  $\mathbb C$ 、1020  $\mathbb C$ 下进行 8 h 渗碳及淬火,并在 200  $\mathbb C$ 低温回火 1 h。之后将两者在 1 020  $\mathbb C$ 渗碳及淬火,并分别进行 200~700  $\mathbb C$ 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  $\mathbb C$ 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 1 020  $\mathbb C$ 渗碳淬火后的两种试样在 600  $\mathbb C$ 下保温 1 h 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  $\mathbb HV_{0.05}$ 、650  $\mathbb HV_{0.05}$ 。

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 are air cooled after thermal insulating at 600 °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(1966一),男(汉),湖南长沙人,讲师,硕士;研究方向:等离子表面改性研究

# 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[1]。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  $150\sim200~\text{HV}_{0.05}$ ,试样尺寸为  $70~\text{mm}\times20~\text{mm}$   $\times2~\text{mm}$ ,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  $110~\text{mm}\times 50~\text{mm}\times 5~\text{mm}$ ;冶金钇板,纯度为 99~%,尺寸为  $100~\text{mm}\times 80~\text{mm}$   $\times 8~\text{mm}$ 。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 $-800 \sim -1000$  V, 阴极电压 $-600 \sim$ -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 1 h,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。

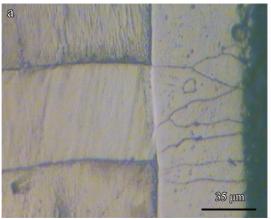
### 1.3 表征手段

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 μm 与 25 μm 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。



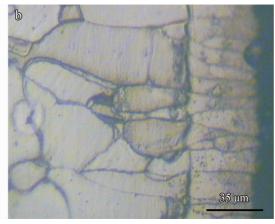


图 1 共渗金相组织图(a) 钨钼钇共渗(b) 钨钼共渗

Fig. 1 Optical morphologies of W-Mo-Y surface alloying (a) and W-Mo surface alloying (b)

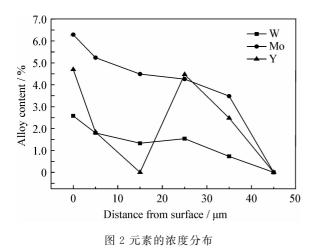


Fig. 2 Concentration distribution of the elements

#### 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  $\mu$ m,并因更多的合金元素和碳原子溶人奥氏体中,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 %), 钇原子渗入钢后,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微硬度 (HV<sub>0.05</sub>)
Table 2 Microhardness at different carburizing and

 quenching temperatures
 (HV<sub>0.05</sub>)

 Temperature/(°C)
 960
 980
 1 020

 W-Mo-Y surface alloying
 1 050
 1 043
 1 052

 W-Mo surface alloying
 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 ( $\omega$ / $^{0}$ / $^{0}$ )

Temperature/( $^{\circ}$ C)	960	980	1 020
Carbon content/%	1.28	1.36	1.51

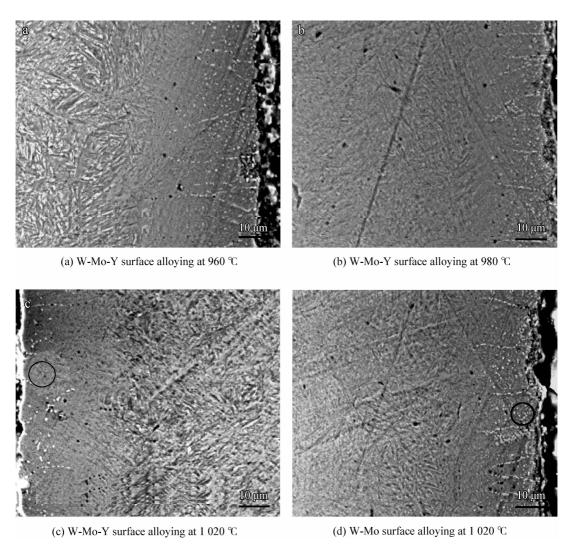
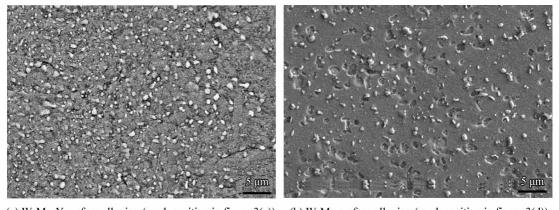


图 3 不同温度下渗碳淬火的 SEM 照片

Fig. 3 SEM morphologies of sursface alloy after carburizing and quenching process



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

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。

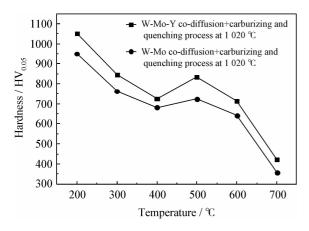


图 5 不同回火温度下的硬度

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。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十残余奥氏体。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 1020 ℃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、 $Y_2$ C<sub>3</sub>。由此可知, 渗层中的碳化物类型主要为: $M_3$ C、 $M_2$ C 与 MC 型碳化物。

在  $200\sim300$  © 回火时,由于从马氏体中析出  $\varepsilon$ -碳化物,故其硬度降低。当在  $300\sim400$  © 回火时, $\varepsilon$ -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  $400\sim500$  © 回火时, $M_3$  C 型碳化物

重新溶入基体中,M₂C、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。

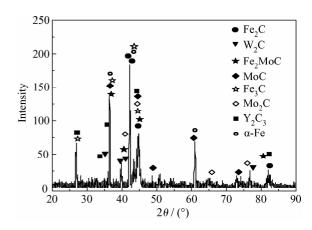


图 6 钨钼钇共渗试样 1 020 ℃渗碳淬火的渗层 X 衍射图 Fig. 6 XRD pattern of the diffusion layer at 1 020 ℃

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。

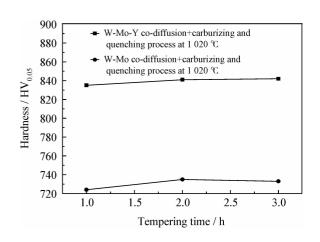


图 7 三次 500 ℃回火的硬度

Fig. 7 Hardness after tempering process 3 times at 500 °C

#### 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~  $\mathbb{C}$  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~  $HV_{0.05}$ 、650~  $HV_{0.05}$ 。显然,钨钼钇强化层红硬性高。

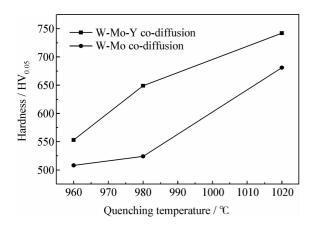


图 8 不同渗碳淬火温度对红硬性的影响 Fig. 8 Effects of different carburizing quenching temperatures on red-hardness

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 1 020 ℃时,两种试样的表面硬度

分别达到最大值: $1~052~HV_{0.05}$ 与  $950~HV_{0.05}$ ,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 $750~HV_{0.05}$ 与 $650~HV_{0.05}$ 。
- (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) 2293 559 (高原)

E-mail: gaoyuanguilin@126.com