

doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2012.06.003

SKD11 钢的离子氮碳共渗工艺及其稀土催渗研究^{*}

陈继超, 吴晓春, 杨浩鹏

(上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200072)

摘 要: 为了探究 SKD11 钢的优化氮碳共渗工艺, 对 SKD11 钢在 530 ℃ 不同共渗时间、不同炉内气压、NH₃/CO₂ 不同气氛比值情况下的离子氮碳共渗进行了研究。运用 XRD、SEM、显微硬度、摩擦磨损试验, 对材料的显微组织、显微硬度和耐磨性进行了分析。试验结果表明: 对于冷作模具钢 SKD11, 时间为 10 h、NH₃/CO₂ 为 10 : 1、炉内气压为 500~700 Pa 时, 氮碳共渗效果相对最好。另外, 在上述优化工艺基础上, 随着稀土 La 的加入, 渗层变厚且渗层与基体结合更致密, 表层到心部的硬度梯度更小, 氮碳共渗效果更好。

关键词: SKD11 钢; 稀土; 氮碳共渗

中图分类号: TG174.445

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2012)06-0015-06

Technological Parameter and Influence of Rare Earth for Plasma Nitrocarburizing of SKD11

CHEN Ji-chao, WU Xiao-chun, YANG Hao-peng

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072)

Abstract: To obtain the optimal nitrocarburizing parameters for SKD11 steel, their specimens have been plasma nitrocarburized at 530 ℃ for different times in a mixed gas of NH₃ and CO₂ with and without rare earth (RE). The microstructure, microhardness, and wear resistance of surface layers for the treated specimens were characterized using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and microhardness and wear testers, respectively. Results show that for SKD11, the optimal parameters for plasma nitrocarburizing treatment are the time of 10 h, NH₃-to-CO₂ ratio of 10 : 1, and air pressure in the furnace of 500~700 Pa. Based on the optimal parameters, when adding lanthanum, the nitrocarburized layer becomes thicker and more compact, the gradient of hardness gets smaller from the surface to the core, and the results of plasma nitrocarburizing treatment is better.

Key words: SKD11 steel; rare earth; nitrocarburizing

0 引 言

在工模具钢应用过程中, 高的服役寿命需要材料具有尺寸变形量小、超高机械强度、高的耐磨性能。而许多热化学处理方法, 例如渗氮^[1]、渗碳^[2]、氮碳共渗^[3]、渗硼^[4], 可以在模具钢表面形成一层薄而硬与基体结合紧密的耐磨层, 从而可以满足模具材料对机械性能的要求^[5]。

与传统的气体和液体渗氮处理相比, 氮碳共渗与模具钢的淬火工艺具有良好的协调性, 有处理温

度低, 渗后不用激冷, 模具变形极小, 渗层硬度高, 耐磨, 抗疲劳等优点, 且不像氮化那样易脆化^[6]。

SKD11 钢具有高耐磨性, 韧性, 高淬透性, 高尺寸稳定性的特点, 与 Cr12MoV 相比, 模具服役寿命高很多, 从而使其在汽车冲压模具方面应用广泛。文中对冷作模具钢 SKD11 采用了低温等离子体氮碳共渗处理, 研究了时间、NH₃/CO₂ 气体流量及比值、炉内气压及稀土 La 加入对冷作模具钢的影响, 通过检测渗层的显微组织、显微

收稿日期: 2012-09-05; 修回日期: 2012-11-08; 基金项目: *上海市重点学科建设项目(S30107)

作者简介: 陈继超(1987—), 男(汉), 湖北孝感人, 硕士生; 研究方向: 模具钢表面处理

网络出版日期: 2012-11-28 16 : 05; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20121128.1605.001.html>

引文格式: 陈继超, 吴晓春, 杨浩鹏. SKD11 钢的离子氮碳共渗工艺及其稀土催渗研究 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(6): 15-20.

硬度分布和表层相组成,确定了优化的氮碳共渗工艺参数,并借助稀土对化学表面处理的催渗作用^[7],研究了稀土 La 的加入对 SKD11 钢离子氮碳共渗的影响。

1 试验

1.1 试验材料

试验用 SKD11 模具钢的预热处理工艺为 1080 ℃ 油淬,540 ℃ 回火 2 次,每次 2 h,组织为回火马氏体,硬度为 59 HRC。其成分(质量分数/%)如下:1.48 C,0.42 Si,0.457 Mn,11.6 Cr,0.97 Mo,0.29 V,S≤0.03,P≤0.03,Fe 余量。

1.2 试验方法

试验采用等离子体直流渗氮炉,试样尺寸为 10 mm×10 mm×4 mm,氮碳共渗的温度为 530 ℃,试验气氛为 NH₃ 和 CO₂,通入 NH₃ 的流量为 60 mL/min,对共渗时间、NH₃/CO₂ 不同比值、炉压进行了正交试验,期望得出优化的氮碳共渗工艺参数;另外,在上述优化工艺参数基础上加入了稀土 La 块,以探讨稀土的加入对共渗的影响。试验中使用的稀土 La 为 10 mm×10 mm×6 mm 的块状样,对称放在阴极盘上。试验前称重稀土块的重量为 10.45 g(平均值),试验后稀土块的重量为 10.23 g(平均值),实际过程中稀土的摄入量为 0.22 g(平均值)。对 SKD11 钢进行离子氮碳共渗及稀土催渗处理的各种工艺条件如表 1 所示。

表 1 正交试验表(K,L 为稀土催渗试验)

Table 1 Experiments of orthogonal table (K and L for the experiments of nitrocarburizing with rare earth)

Experiment number	Flow of NH ₃ / (mL·min ⁻¹)	Ratio of NH ₃ /CO ₂	Time/h	Pressure/Pa
A		15:1	4	200~400
B	60	10:1	6	500~700
C		5:1	8	800~1000
D		15:1	6	800~1000
E	60	10:1	8	200~400
F		5:1	4	500~700
G		15:1	8	500~700
H	60	10:1	4	800~1000
I		5:1	6	200~400
J	60	10:1	12	500~700
K(La)	60	10:1	10	500~700
L(La)	60	15:1	10	800~1000

1.3 试验测试方法

采用尼康 LV150 正立式金相显微镜观察试样渗层截面;用载荷为 300 g 的 MH-3 显微硬度计对试样渗层截面从表面到心部的硬度测量;采用电流 200 mA,电压 40 kV,Cu 靶材的 DLMAX-2550X 射线衍射仪对原始试样、共渗试样和稀土共渗试样进行表面区域的物相分析;用 HITACHI SU-1510 钨灯丝扫描电镜对试样表面渗层形貌进行分析;采用 MMS-2A 销盘式摩擦磨损机对共渗试样进行摩擦磨损试验,试验载荷为 200 N,试验时间为 60 min。

2 试验结果及讨论

2.1 渗层厚度随时间的变化

图 1 为 SKD11 钢通过金相观察得出的渗层厚度与时间的关系图。从图中可以看出,4 h 到 8 h 的过程中,渗层的厚度随时间的增加而快速增厚,而在 8 h 到 12 h,整个渗层的厚度变化不大,只增加了 20 μm 左右,由此可认为在 12 h 时渗层生长趋于饱和,因此,试验选择 10 h 作为 SKD11 钢的离子氮碳共渗时间。为了进一步探讨稀土对氮碳共渗的催渗作用,试验过程中选择在 10 h 时进行稀土催渗的研究。

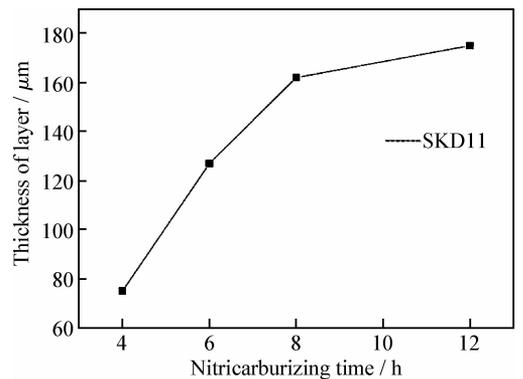


图 1 SKD11 不同时间的氮碳共渗层厚度

Fig. 1 Thickness of SKD11 nitrocarburizing layer for different time

2.2 渗层的显微组织

为了研究氮碳共渗试样的渗层,试验用扫描电镜对各工艺条件下的试样表层截面形貌进行观察,通过对比白亮层的疏松程度及与扩散层的结合工艺情况,从而得出试验的优化共渗试验参数。图 2 为不同试验条件渗层的显微组织。

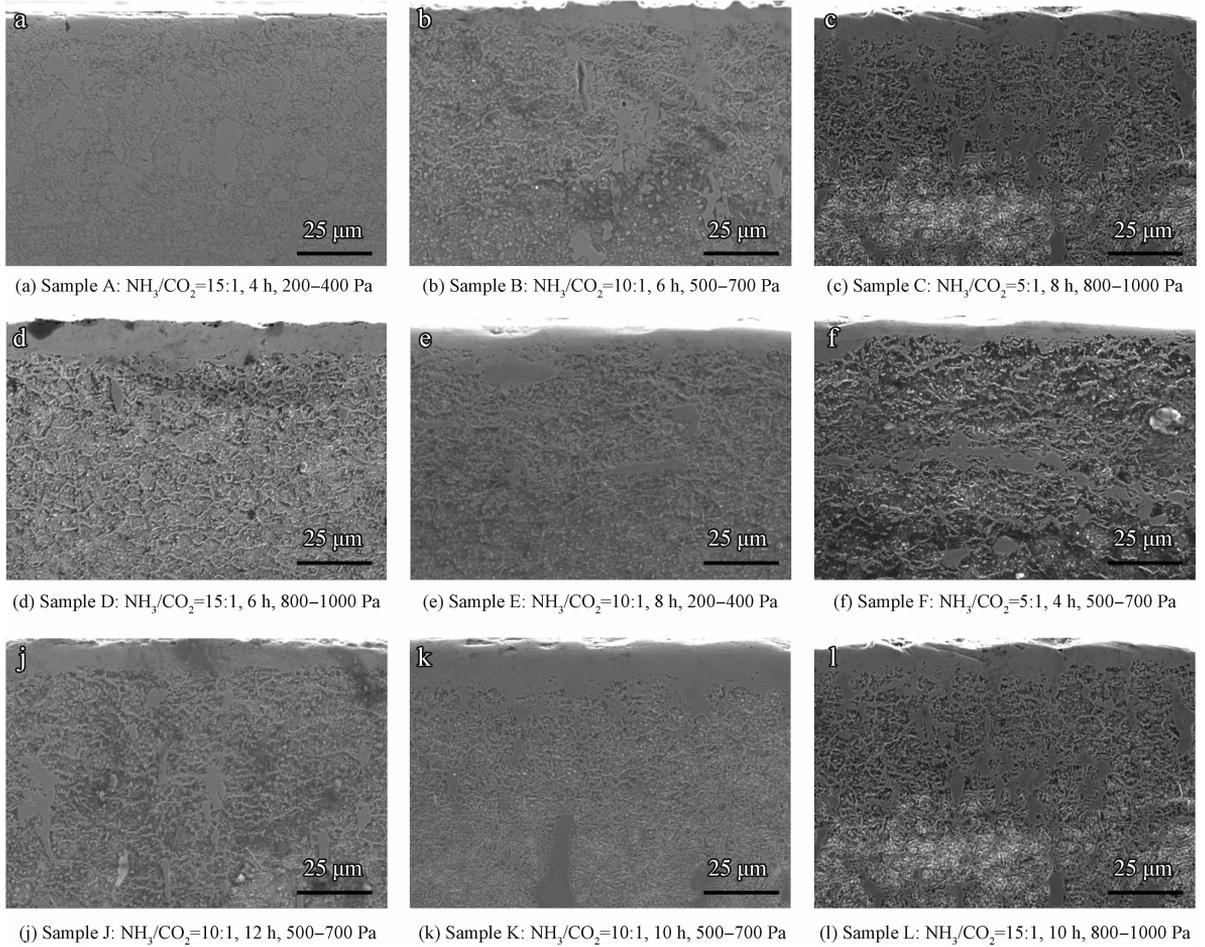


图 2 A,B,C,D,E,F,J,K,L 试验条件下渗层的扫描电镜照片

Fig. 2 Scanning electron micrographs of the diffusion layer from specimens for parameters A, B, C, D, E, F, J, K, L.

由于扫描图片中渗层与基体界线不分明,且测量不够准确,故共渗层的厚度主要通过显微硬度法测量,在测量时两点间显微硬度差达到 50HV 以上的地方,认为此处为渗层与基体过渡区,由此评定氮碳共渗层厚度;化合物层厚度可直接通过扫描图片表层灰色致密层读出。

共渗 4 h 后, A 组几乎观察不到化合物层, F 组化合物层的厚度为 $5\ \mu\text{m}$ 左右, 共渗层的厚度为 $100\ \mu\text{m}$ 左右; 共渗 6 h 后, B、D 组的表层化合物最为致密, 无明显孔洞、裂纹和疏松特征, 化合物层与扩散层结合面平滑, D 组化合物层厚度达到 $20\ \mu\text{m}$ 以上, 共渗层的厚度为 $140\ \mu\text{m}$ 左右; 共渗 8 h 后, 如图 2 (c)(e) 所示, C、E 组表层化合物致密, 但是可能由于工艺参数 NH_3/CO_2 气氛比值和炉压的不同, 化合物层的厚度反而减少。共渗 12 h 后, 共渗层的厚度达到 $190\ \mu\text{m}$ 左右, 与 6 h、8 h 结果对比(如图 2(b)(c)(d)(e)), 表面化合物层的厚度和共渗层厚度并没明显的优化,

可以认为在 8 到 12 h 的过程中渗层厚度变化不大, 所以稀土催渗试验中采用的氮碳共渗时间定为 10 h。因此, 对比各组试验方案的结果, 10 h, $\text{NH}_3/\text{CO}_2=10:1$, $500\sim 700\ \text{Pa}$ 为 SKD11 钢的优化氮碳共渗工艺。

K、L 为稀土催渗的样品截面形貌。可以看出, L 组工艺条件下化合物层致密性得到了一定的改善, 但是渗层厚度并未得到提高; 而在 K 组工艺条件下, 化合物层厚度增加, 化合物层厚度达到 $25\sim 30\ \mu\text{m}$ 左右, 共渗层厚度达 $200\sim 250\ \mu\text{m}$, 且与扩散层结合良好, 与 8 h 工艺条件的结果作比较, 渗层质量得到了显著提高。

所以, 对比上述稀土催渗结果, 共渗 10 h, $\text{NH}_3/\text{CO}_2=10:1$, 炉压 $500\sim 700\ \text{Pa}$ 为 SKD11 钢的优化氮碳共渗稀土催渗工艺。

2.3 渗层的硬度

从图 3 中可以看出, 随着时间的延长, 从 6 h

到 12 h, C、N 原子不断地固溶到基体晶格并形成 Fe_3N 、 Fe_4N 相, 共渗试样的截面硬度逐渐提高, 优化氮碳共渗工艺参数时, 试样表面最高硬度可达 $810 \text{ HV}_{0.3}$ 以上; 硬度梯度也逐渐变小, 随着稀土 La 的加入, 与 6 h、8 h、12 h 比较, 表层到基体的显微硬度过渡地更加平缓, 最表层硬度得到提高, 可以达到 $850 \text{ HV}_{0.3}$ 左右, 渗层的性能明显得到改善。

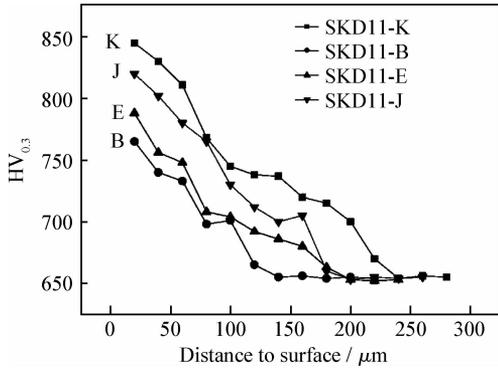


图 3 SKD11 钢 6 h(B)、8 h(E)、12 h(J)、10 h(K) 共渗时试样的渗层硬度梯度

Fig. 3 Hardness gradient of SKD11 nitrocarburized specimens for 6 h(B), 8 h(E), 12 h(J), 10 h(K)

2.4 渗层的相结构

对 SKD11 钢进行氮碳共渗处理, 试样的表面会形成 Fe_3N 和 Fe_4N 相, 而 Fe_3N 相为硬而脆的相, Fe_4N 为相对韧性较好的相。试验选取了试验时间为 6 h(B)、8 h(E)、10 h(K)(添加稀土)、12 h(J) 的试样进行了表面物相 XRD 分析, 其结果见图 4。可以看出, 在这几个时间系列下, 都生成了 Fe_3N 和 Fe_4N 相; 另外, 为了进一步知道 Fe_3N 和 Fe_4N 对渗层性能的影响, 我们通过直接比较法^[8] 算出了表层中 Fe_3N 和 Fe_4N 的相对体积含量, 运用公式:

$$C_{\text{Fe}_i\text{N}} = \frac{PF^2}{\nu^2} \varphi(\theta) e^{-2M} \quad (1)$$

$$f_{\text{Fe}_i\text{N}} = \frac{I_{\text{Fe}_i\text{N}} C_{\text{Fe}_i\text{N}}}{I_{\text{Fe}_3\text{N}} C_{\text{Fe}_3\text{N}} + I_{\text{Fe}_4\text{N}} C_{\text{Fe}_4\text{N}}} \quad (2)$$

式(1)中左侧 $f_{\text{Fe}_i\text{N}}$ 为散射因子, 式(2)中左侧 $C_{\text{Fe}_i\text{N}}$ 为体积分数系数, P -多重性因数, F -结构因子, f -原子散射因子, ν -物质体积, $\varphi(\theta)$ -角因数。经过运算, 可以得出, 不同时间以及稀土加入时的 Fe_3N 、 Fe_4N 体积分数如表 2 所示。

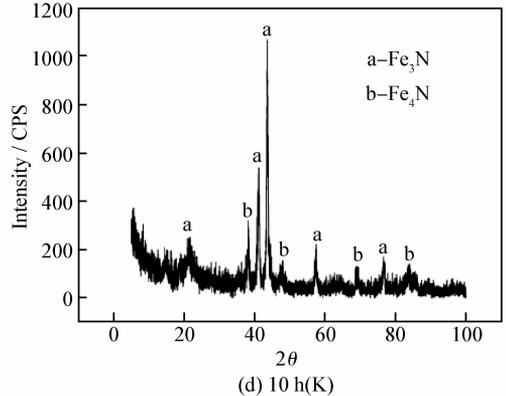
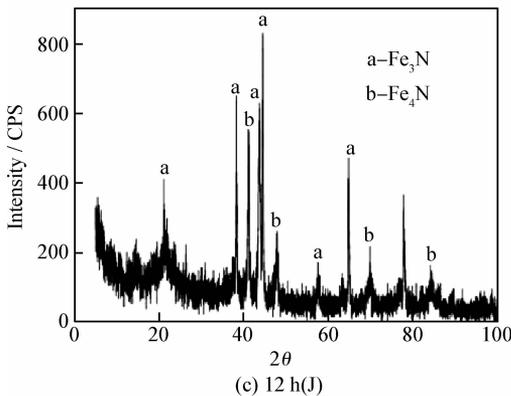
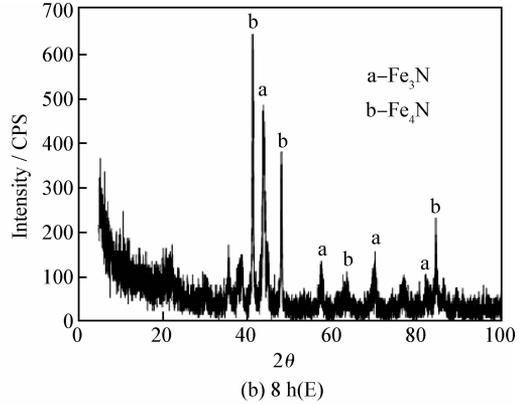
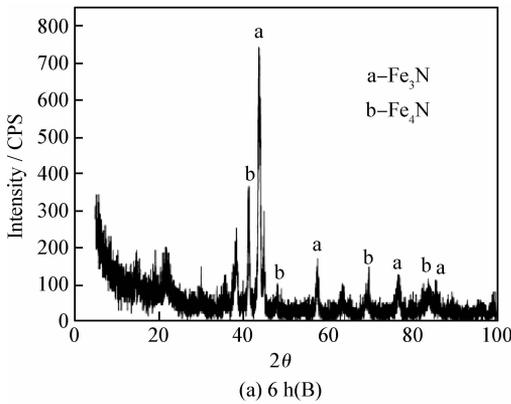


图 4 共渗试样表层 XRD 分析图谱

Fig. 4 XRD diffraction patterns of nitrocarburized specimens with experimental time

表2 氮碳共渗6 h(B),8 h(E),10 h(RE)(K),12 h(J)时 Fe_3N 和 Fe_4N 相的体积分数

Table 2 Phase volume fraction of Fe_3N and Fe_4N for 6 h (B), 8 h(E), 10 h(RE)(K) and 12 h(J) nitrocarburizing

Time / h	Fe_3N / %	Fe_4N / %
4	86.8	13.2
8	82.4	17.6
12	79.5	20.5
10(RE)	77.9	22.1

由表2数据可以得出,随着时间的增加, Fe_3N 的相对体积含量逐渐减小, Fe_4N 相对体积含量增加,这与刘瑞良^[9]等人的试验结果一致;而随着稀土的加入,表层中 Fe_4N 的相对含量也是增加的,这也在一定程度上增加了渗层的韧性,使SKD11试样渗层整体性能得到提高。

2.5 耐磨损性能

冷作模具钢实际服役条件为挤、冲压,模具经常产生毛刺、刮痕等磨损,而这些会严重影响模具产品的性能,因此,对于模具摩擦磨损性能的研究有非常重要的意义。试验中SKD11钢的摩擦磨损试验结果见表3和图5。由表3可知,SKD11钢试样经氮碳共渗及稀土催渗处理后,氮碳共渗使SKD11钢的耐磨性提高了64%,加La的氮碳共渗提高了108%。

表3 不同处理条件下SKD11钢试样的磨损量

Table 3 Wear weight of different treated SKD11 specimens

SKD11 Specimens	No-treated	Optimal treated	La addition
Wear weight/mg	16.09	9.80	7.73
Relative wear weight	1	1.64	2.08

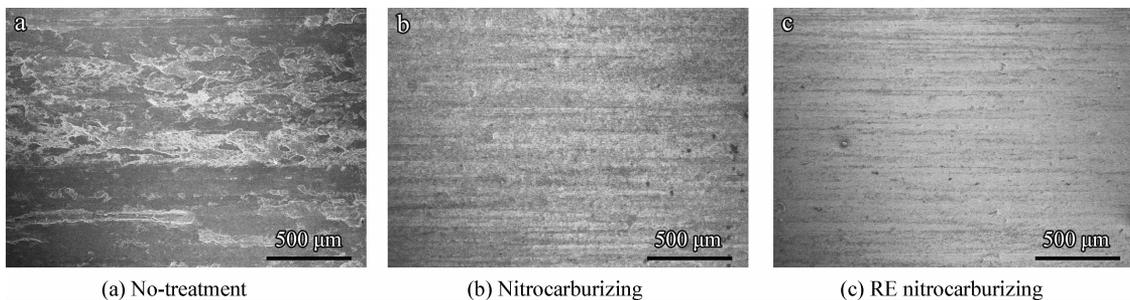


图5 SKD11钢的磨损形貌

Fig. 5 Wear morphology of SKD11

试验过程中比较了原始、氮碳共渗优化工艺、添加稀土试样的摩擦磨损工艺情况。从表3和图5可以看出,摩擦磨损试验发现SKD11原始试样的磨损量为16.09 mg,在优化工艺情况下,试样的磨损量减小为9.80 mg,与文献[5]中报道一致,随着扩散层的增加,试样的耐磨性能增加。而加入稀土元素后,某些非合金元素的作用使得大原子的稀土La原子尺寸减少一半左右,可以扩散进入基体^[10],而这些稀土合金化合物又可以在晶界中阻止晶界的偏移和生长,从而使得基体晶粒变小^[11],试验中,SKD11试样加入稀土后,磨损量进一步减小为7.73 mg,而SKD11钢原始、共渗优化工艺、稀土催渗试样的失重率分别为0.2837%,0.2012%,0.1578%,所以稀土催渗试样耐磨性能显著提高。从图5可以看出,图5(a)原始试样表面磨痕清晰可见,出现大面积的

块状剥落,即表面产生了粘着磨损,耐磨性能差;图5(b)氮碳共渗试样的表面没有剥落,磨损机制为磨粒磨损和粘着磨损,但是由于表面粗糙度的增加,磨痕明显减轻;图5(c)稀土共渗试样的犁沟状划痕随着化合物层和渗层的增厚而减少,表现为“擦伤”。这表明,添加稀土使得渗层的综合力学性能得了改善,使得相与相之间的结合强度提高。

3 讨论

在优化参数时,SKD11钢的氮碳共渗处理过程中炉内气氛相对最好,使得C、N原子与基体溅射出的Fe原子更充分,铁氮和铁碳相在材料表面的沉积量达到最大,因此,渗层的厚度达到最大值。而随着稀土的加入,Ruck^[12]等人研究提出:一方面可以增加渗剂的分解,这样可以增加

C、N原子的扩散渗入量,另外,在稀土元素渗入时,会引起铁晶格畸变,表层缺陷增多,为C、N原子的扩散提供了“快通道”,同时也可使原子的扩散激活能降低,有利于C、N向基体的扩散^[13-17],渗层厚度会进一步增加。

王中雅^[18]等人指出,氮碳共渗后,材料的表面硬度会提高很多,图3中,氮碳共渗后,SKD11钢表层的表面显微硬度从660 HV_{0.3}左右提高到810 HV_{0.3}以上,SKD11钢作为高合金钢,在氮碳共渗后,除了本身的合金氮化物具有较高的硬度外,另外,氮化物的晶格常数比基体 α 相的尺寸要大,与母相形成共格关系时,造成母相的晶格造成很大的畸变,阻碍位错运动,硬度得到提高。在稀土元素加入时,C、N原子容易在畸变区聚集,减低了整个体系的能量^[19]。图3试验结果也证明氮碳共渗稀土催渗后,材料的表层硬度得到很大的提高,达到850 HV_{0.3},同时渗层硬度梯度更小。

4 结论

(1) 在530℃时,对于冷作模具钢SKD11,氮碳共渗试验优化参数为10 h, NH₃/CO₂ = 10; 1,500~700 Pa。

(2) 在优化试验参数基础上,随着稀土La的加入,试样渗层化合物层厚度提高10 μm左右,渗层厚度提高30~50 μm,化合物层与基体结合致密,材料表面硬度可提高50 HV_{0.3}以上,渗层整体性能提高。

(3) 与原始试样相比,优化试验参数氮碳共渗后,SKD11表面的磨损机制为粘着磨损,试样的磨损量从16.09 mg减到9.80 mg,耐磨性提高64.2%,而共渗试验后随着稀土的加入,试样的磨损量减少到7.73 mg,耐磨性能提高108%。

参考文献

- [1] Nivoletto G, Tucci A, Esposito L. Sliding wear behavior of nitrided and nitrocarburized cast irons [J]. *Wear*, 1996, 197(1/2): 38-44.
- [2] Su B S, Lee W J. Surface hardening of AISI 316L stainless steel using plasma carburizing [J]. *Thin Solid Film*, 1997, 295(1/2): 185-192.
- [3] Qiang Y H, Ge S R, Xue Q J. Study on the structure and wear resistance of two-step salt bath nitrocarburized steel [J]. *Wear*, 1998, 218(1/2): 232-236.
- [4] Sari N Y, Yilmaz M. Investigation of abrasive and erosive wear behaviour of surface hardening methods applied to AISI 1050 steel [J]. *Materials & Design*, 2006, 27(6): 470-478.
- [5] Wen D C. Erosion and wear behavior of nitrocarburized SKD11 tool steel [J]. *Wear*, 2010, 268(3/4): 629-636.
- [6] Psyllaki P, Kefalonikas G, Pantazopoulos G, et al. Si-deris, Microstructure and tribological behavior of liquid nitrocarburised tool steels [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2002, 162(1): 67-78.
- [7] Cheng X H, Ding D Y. The study of effect of rare earth elements on the sliding wear resistance of nitriding layers [C]. Beijing, China: Proceedings of the C-MRS International'90 Conference, 1990, 5: 381-395.
- [8] 王玉, 武高辉. 材料分析测试技术 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1998, 90-93; 257-258.
- [9] 刘瑞良, 闫牧夫, 候凯. 17-4PH 钢脉冲等离子体稀土氮碳共渗研究 [J]. *热处理*, 2009, 24(1): 26-30.
- [10] Cheng X H, Li J. Mechanism of effect of rare earth elements on thermo-chemical treatment process of steel [J]. *Journal Of Rare Earths*, 2006, 24(s): 275-278.
- [11] Bell T, Sun Y, Liu Z R, et al. Rare earth surface engineering [J]. *Heat Treatment of Metals*, 2000, 27(1): 1-8.
- [12] Grabke H J, Mast A, Ruck A. Surface and grain boundary segregation of antimony and tin-effects on steel properties [C]. 15th Process Technology Conference: Effect of Residuals on Steel Products and Processing, USA, Pittsburgh, Cleveland, Dallas, 1996: 183-193.
- [13] Liu Z R, Zhu F Y, Cui Y X, et al. Microstructure of surface layer formed at low temperature and high carbon concentration carburizing with rare earth element [J]. *Rare Earths*, 1993, 11(3): 196-200.
- [14] Zhu F Y, Cai C H, Meng Q C, Yan M F, et al. Observation and analysis of the microstructure in carburized surface layer of steel 20Cr2Ni4A treated with conventional and rare earth carburizing process [J]. *Rare Earths*, 1996, 14: 154-157.
- [15] Yan M F, Sun Y, Bell T, et al. The effect of rare earth catalyst on carburising kinetics in a sealed quench furnace with endothermic atmosphere [J]. *Applied Surface Science*, 1996, 173(1-2): 91-94.
- [16] Yan M F, Sun Y, Bell T, et al. Diffusion of La in plasma RE ion nitrided surface layer and its effect on nitrogen concentration profiles and phase structures [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2000, 36(5): 487-491.
- [17] Yan M F, Bell T, Liu Z R, et al. Effect of temperature and phase constitution on kinetics of diffusion [J]. *Rare Earths*, 2002, 20(4): 329-332.
- [18] 王中雅, 杨凌平. 渗氮-氮碳共渗工件的表面硬度形成机理 [J]. *技术与市场*, 2010, 17(6): 22-23.
- [19] 韦永德, 刘志如, 王春义, 等. 稀土对氮碳共渗过程的活化催渗及微合金化的研究 [J]. *中国稀土学报*, 1986, 4(1): 47-52.

作者地址: 上海市闸北区延长路149号 200072
 上海大学金属楼405
 Tel: (021)5633 1461
 E-mail: chenjichao_1987@yahoo.com.cn