

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.2016.04.004

离子氮碳共渗与离子渗氮复合处理对45钢组织与性能的影响*

缪 斌^{1a}, 李景才^{1a, 2}, 孙 泉^{1a}, 沾宪宪^{1b, 3}, 胡 静^{1a, 1b}

(1. 常州大学 a. 江苏省表面工程科学与技术重点实验室, b. 江苏省光伏科学与工程协同创新中心, 江苏 常州 213164; 2. 常州赛菲斯科技有限公司 江苏 常州 213164; 3. 天龙科技炉业(无锡)有限公司, 江苏 无锡 214105)

摘 要: 为进一步提高渗层厚度及渗层性能, 对45钢进行离子氮碳共渗与离子渗氮复合处理。采用扫描电镜、X射线衍射仪、显微硬度计和光学显微镜对渗层厚度、物相组成、截面与表面硬度、渗层脆性进行了分析。结果表明, 复合处理可使45钢获得比单一离子渗氮或离子氮碳共渗更快的渗速、更优的性能。相同的处理时间下, 复合处理渗层厚度比单一离子渗氮或离子氮碳共渗大幅度增加, 有效硬化层比单一离子渗氮增加约35 μm , 提高约1倍, 同时渗层脆性显著降低。物相分析表明复合处理后化合物层中 ϵ 相和 γ' 相的相对含量发生了变化, 即 ϵ 相增多, 而 γ' 相减少。

关键词: 离子氮碳共渗; 45钢; 离子渗氮; 化合物层; 显微硬度

中图分类号: TG156.8

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2016)04-0030-05

Effects of Complex Treatment of Plasma Nitrocarburizing and Plasma Nitriding on Microstructure and Properties of 45 Steel

MIAO Bin^{1a}, LI Jing-cai^{1a, 2}, SUN Quan^{1a}, ZHAN Xian-xian^{1b, 3}, HU Jing^{1a, 1b}

(1a. Jiangsu Key Laboratory of Materials Surface Science and Technology, 1b. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Photovoltaic Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu; 2. Changzhou SAI FEI SI Science and Technology Co. Ltd., Changzhou 213164, Jiangsu; 3. Tlon Technical Furnaces (Wuxi) Co. Ltd., Wuxi 214105, Jiangsu)

Abstract: To further enhance the compound layer thickness and its properties, a complex treatment of plasma nitrocarburizing and nitriding was carried out for 45 steel. The thickness, phase constituents, cross-sectional and surface microhardness, and frangibility of the nitrided layer were investigated by means of scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), microhardness tester and optical microscope (OM). The results show that higher efficiency and better properties are obtained after the complex treatment for 45 steel. The nitrided layer thickness is increased significantly, and the effective hardening layer increased above 35 μm , nearly doubled. Meanwhile, the frangibility of the nitrided layer is decreased notably. The relative amount of ϵ phase in the compound layer is increased, but that of γ' is reduced.

Keywords: plasma nitrocarburizing; 45 steel; plasma nitriding; compound layer; microhardness

0 引 言

离子渗氮(Plasma nitriding, PN)作为一种应用较为广泛的表面强化技术, 通常用来提高硬度^[1-2]、耐磨性^[3]、疲劳强度^[4]以及耐蚀性^[5]等, 但

是由于渗氮周期长和资源利用率不高等缺点, 应用范围受到一定限制^[6]。而在此基础上发展起来的离子氮碳共渗(Plasma nitrocarburizing, PNC)技术, 通过添加含碳介质的方法^[7], 加快渗层的形成速

收稿日期: 2016-03-02; 修回日期: 2016-06-06; 基金项目: *江苏省科技支撑计划资助项目(BE2012054); 江苏省研究生创新基金(SCZ100431322)

通讯作者: 胡静(1966—), 女(汉), 教授, 博士; 研究方向: 金属材料表面改性; Tel: (0519) 8633 0065; E-mail: jinghoo@126.com

网络出版日期: 2016-07-21 14:30; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20160721.1430.032.html>

引文格式: 缪斌, 李景才, 孙泉, 等. 离子氮碳共渗与离子渗氮复合处理对45钢组织与性能的影响[J]. 中国表面工程, 2016, 29(4): 30-34. MIAO B, LI J C, SUN Q, et al. Effects of complex treatment of plasma nitrocarburizing and plasma nitriding on microstructure and properties of 45 steel[J]. China Surface Engineering, 2016, 29(4): 30-34.

率, 有效地缩短渗氮周期、提高资源利用率^[8-9]。但是研究发现, 试样经离子氮碳共渗后表面具有较大脆性, 不利于离子氮碳共渗在工程中的广泛应用。

为充分利用离子氮碳共渗与离子渗氮的优势, 克服单一处理工艺不足, 文中以45钢为材料, 探索研究离子氮碳共渗与离子渗氮相结合的复合处理方法对渗层厚度、物相组成、截面硬度及表面特性的影响。旨在通过复合处理进一步提高渗层厚度, 显微硬度及渗层耐冲击性等, 从而弥补传统离子氮碳共渗与离子渗氮中存在的不足, 为离子氮碳共渗与离子渗氮的广泛应用提供一种新型表面改性技术方法。

1 试验材料与方法

试验材料为调质态45钢, 其化学成分(质量分数/%)为: 0.43~0.45 C, 0.17~0.37 Si, 0.5~0.8 Mn, 0.031 S, 0.031 P, 余量为Fe。采用线切割加工成尺寸为10 mm×10 mm×10 mm的试样, 便于组织观察。试样表面先用SiC砂纸进行打磨, 再用金刚石研磨膏抛光至镜面, 最后置于无水乙醇中进行超声波清洗10~15 min, 烘干, 密封保存。

将试样置于离子氮化炉中, 抽真空至10 Pa以下, 通入氢气, 流量为300 mL/min, 溅射30 min, 炉内压力保持300 Pa; 溅射结束后, 关闭氢气, 通入氮气, 当炉温升高到783 K时, 通入丙烷, 氮

气与丙烷流量为591:9 (mL/min), 进行离子氮碳共渗, 保温3 h, 氮碳共渗结束后, 关闭丙烷阀门。通入氢气, 氮氢流量比为200:600 (mL/min), 进行1 h离子渗氮, 温度为783 K; 然后试样随炉冷却至室温。

对于处理后的试样, 用4%硝酸酒精溶液腐蚀截面; 采用DMI-3000M型光学金相显微镜观察共渗后的截面显微组织和表面压痕形貌; 采用D/MAX-2500型X射线衍射仪测试共渗后的物相组成, 使用射线为Cu K_α射线, 波长为λ=1.54 Å, 扫描速度设为0.2°/min, 步宽设定为0.02°, 2θ范围选定为20°~100°; 采用HXD-1000TMC型显微硬度计测量截面显微硬度和表面显微硬度, 加载载荷分别为50、200、300和500 g, 加载时间为15 s。

2 试验结果与分析

2.1 渗层的显微组织与厚度

图1和表1分别给出了45钢不同工艺条件下的截面显微组织和化合物层厚度。可见, 普通离子渗氮与传统离子氮碳共渗后的化合物层厚度较薄, 而经先离子氮碳共渗、后离子渗氮复合处理后的化合物层厚度增加, 且随氮碳共渗时间的延长化合物层厚度增加显著, 见图1(c)。45钢经过复合处理后获得的化合物厚度达到最大值21 μm, 比普通离子渗氮的化合物层厚度提高约200%。相比

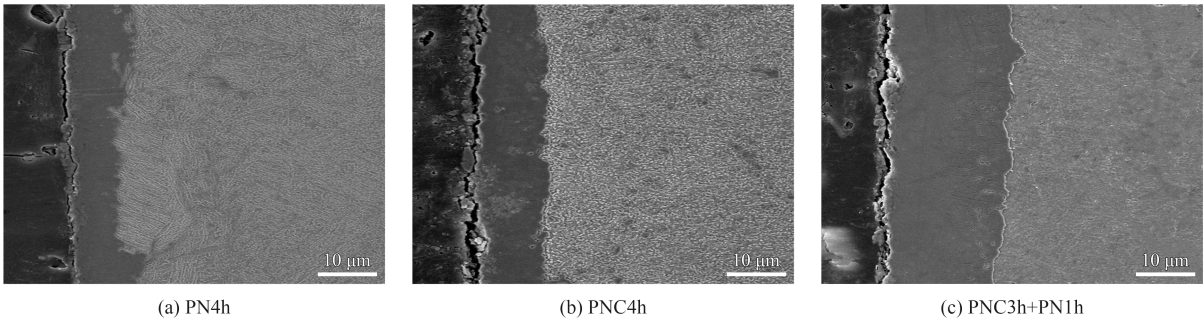


图1 不同工艺处理后45钢的截面显微组织

Fig. 1 Cross section microstructures of 45 steel after different plasma treating process

表1 不同工艺条件下化合物层的厚度			
Table 1 Compound layer thickness after different plasma treating process			
Process	PNC time / h	PN time / h	Compound layer thickness / μm
PN4h		4	6.8
PNC4h	4		9.6
PNC3h+PN1h	3	1	21

于普通离子渗氮与传统离子氮碳共渗, 45钢经过离子氮碳共渗与离子渗氮复合处理后能够获得更优的化合物层厚度。

2.2 渗层的物相

图2给出了45钢不同工艺条件下的XRD衍射谱。可见, 普通离子渗氮后的化合物层主要由γ'相

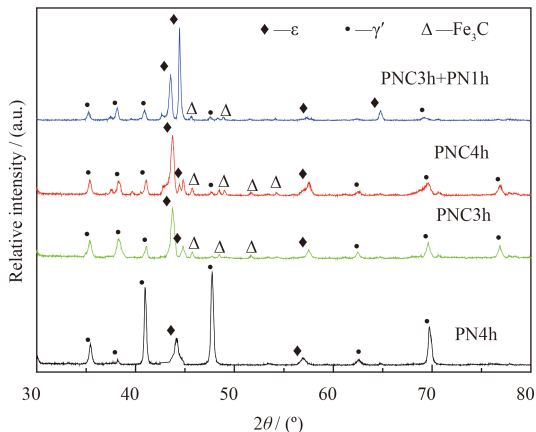


图2 不同工艺处理后45钢的XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns of 45 steel after different plasma treating process

和 ϵ 相组成, 而离子氮碳共渗和复合处理后化合物层新增了 Fe_3C 相。结合Fe-C-N相图可知, Fe_3C 相的出现是由于气氛中的碳浓度超过了碳原子在 $\alpha\text{-Fe}$ 中的最大溶解度^[10]。同时还可以看出, 离子氮碳共渗4 h后化合物层中的 Fe_3C 相比离子氮碳共渗3 h明显增多。此外还可以看出, 复合处理后化合物层中 Fe_3C 相含量比单一离子氮碳共渗低; 且 γ' 相衍射峰强度低于单一离子渗氮或离子氮碳共渗, 而 ϵ 相衍射峰强度高于单一离子渗氮或离子氮碳共渗。由此可推知, 45钢经复合处理后化合物层中物相的相对含量发生了变化, 即 ϵ 相的相对含量增多, 而 γ' 相相对含量减少, 原因是由于碳的存在使气氛中的氮势提高, 有利于促进富氮的 ϵ 相形成。从而有利于提高渗层塑韧性、降低脆性^[11]。

2.3 渗层的截面硬度

图3给出了45钢不同工艺条件下的截面硬度曲线。从图中可以看出, 经过离子氮碳共渗与离子渗氮复合处理后的截面硬度明显高于普通离子渗氮与传统离子氮碳共渗处理后的截面硬度, 且随着至表面距离的增加, 硬度逐渐下降。普通离子渗氮后的截面硬度约为550 $\text{HV}_{0.05}$, 而经过复合处理后的截面显微硬度提高至最大值788 $\text{HV}_{0.05}$, 比普通离子渗氮的截面硬度提高约40%, 这主要是由于经过复合处理后, 渗层中出现含量较多的 ϵ 相所致。从图中还可以看出, 普通离子渗氮后的有效渗层(化合物层+扩散层)约为35 μm , 传统离子氮碳共渗后的有效渗层约为50 μm , 而经过离子氮碳共渗与离子渗氮复合处理后的有效渗层显著提高, 达到约70 μm 。

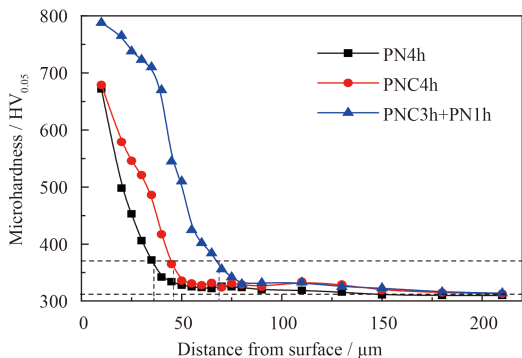


图3 不同工艺处理后45钢的截面硬度

Fig. 3 Cross section microhardness of 45 steel after different plasma treating process

2.4 渗层的脆性与表面硬度

图4给出了试样在采用不同载荷测试表面显微硬度后压痕的显微形貌。比较可见, 采用任一相同载荷, 普通离子渗氮试样的压痕尺寸(见图4(a))明显大于复合处理后表面压痕, 由此说明复合处理后表面硬度增高, 产生这种效果的主要原因是由于渗层厚度增加。同时还发现, 随着载荷压力增大, 由于渗层脆性, 导致压痕周围逐渐出现裂纹; 但值得注意的是, 不同工艺处理的试样开裂程度差别很大, 其中普通离子渗氮试样载荷为200 g时压痕周围开裂严重, 见图4(a); 传统离子氮碳共渗试样载荷为300 g时压痕周围出现严重裂纹, 见图4(b); 而经先离子氮碳共渗、后离子渗氮复合处理试样在载荷压力提高到500 g时, 才出现严重裂纹, 见图4(c)。

表2给出了不同工艺处理后45钢的表面硬度。由表可知, 相同载荷条件下, 45钢经过复合处理后的表面硬度明显高于普通离子渗氮后的表面硬度, 产生这种有利作用的原因主要是由于: ①渗层中 ϵ 相相对含量增多, ②渗层厚度的增加。由此可见, 45钢经先离子氮碳共渗、后离子渗氮复合处理获得的渗层不仅具有良好的韧性, 同时具有更高的表面硬度。

2.5 分析与讨论

由上述试验结果可知, 相同温度时间条件下, 离子氮碳共渗与离子渗氮复合处理能够获得更厚的渗层厚度和较高的显微硬度, 同时可降低渗层脆性。产生这种有利作用的原因主要如下:

由于在离子渗氮过程中, 氮原子的扩散主要以间隙扩散为主, 当气氛中添加含碳介质后, 被

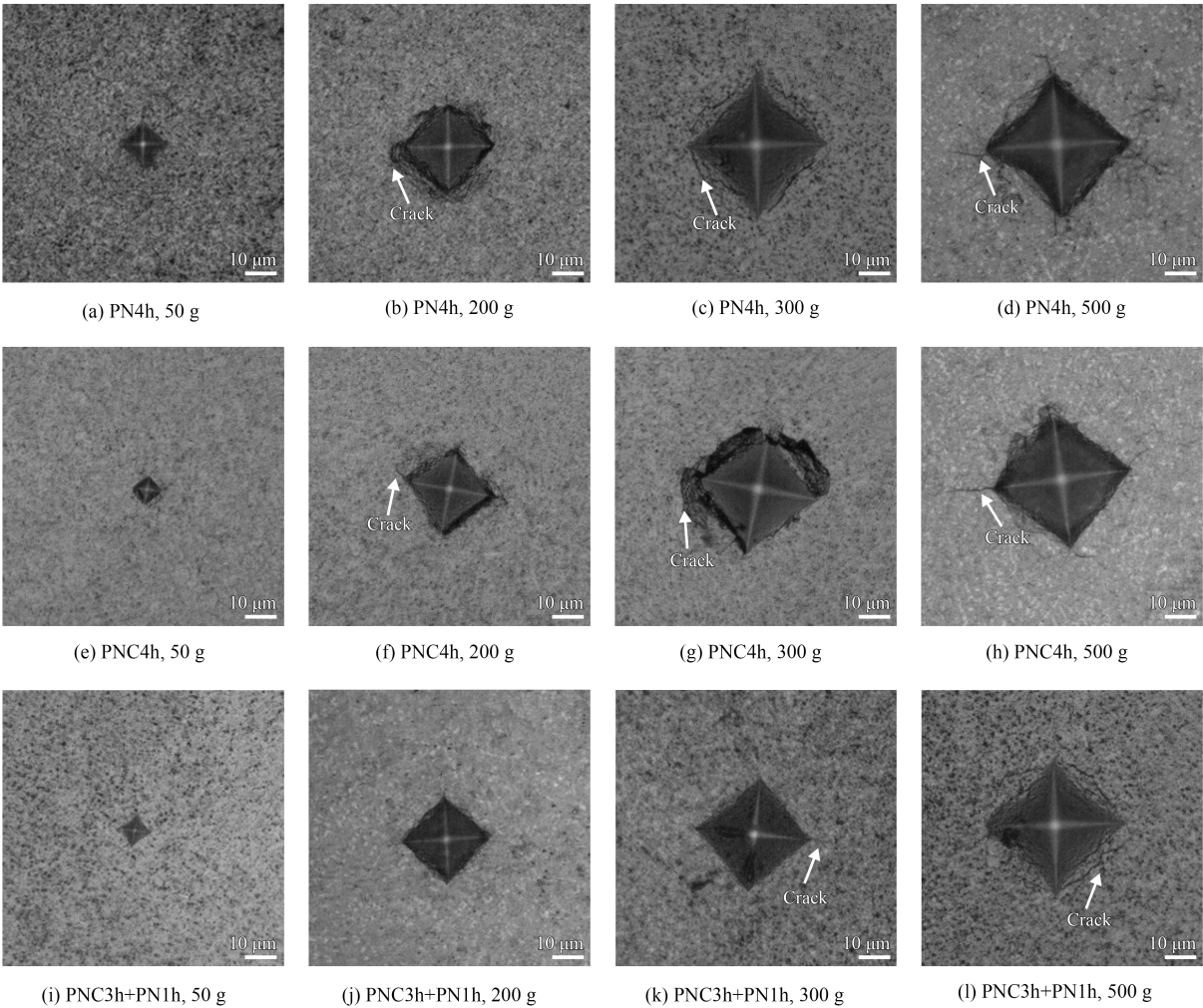


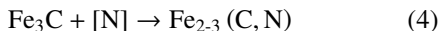
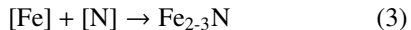
图 4 不同工艺处理后不同载荷下45钢的表面压痕形貌
Fig. 4 Surface indentation morphologies of 45 steel under different testing load after different process

表 2 不同工艺处理后45钢的表面硬度	
Table 2 Surface microhardness of 45 steel after different plasma treating process	
Process	Microhardness / HV _{0.025}
PN4h	694
PNC4h	708
PNC3h+PN1h	790

分解出来的活性氮碳原子均会溶入 α -Fe中, 引起晶格畸变, 导致气氛中氮势提高, 从而促进了 ϵ 相的形成^[12]。 ϵ 相的增加带来了截面显微硬度提高和渗层脆性降低的有利效果。随着氮碳共渗时间的延长, 气氛中活性碳原子增多, 一部分继续溶入 α -Fe中^[10, 12], 另一部分则聚集在试样表面形成 Fe_3C 相, 由图2及文献[11]可知, 45钢在783 K经过离子氮碳共渗4 h后, 试样表层出现含量较多的 Fe_3C 相, 不利于氮原子的进一步扩散。且有研究

表明, Fe_3C 的形成将不利于硬度的提高^[9]。
表层形成的 Fe_3C 相在离子渗氮阶段, 气氛中的活性氮原子能够与表面的 Fe_3C 相反应生成碳氮化合物, 因此, 能够有效地提高试样的表面硬度和截面硬度。
研究发现, 45钢经离子氮碳共渗与离子渗氮复合处理后使表层 Fe_3C 含量较单一离子氮碳共渗减少, ϵ 相含量增多, 由此使截面硬度明显增加(见图2和图3)。可能原因是当离子氮碳共渗时间达到3 h后, 试样表面已聚集了较多的活性碳原子和 Fe_3C 相, 此时, 将离子氮碳共渗调整为离子渗氮, 可使试样表层的 Fe_3C 相发生分解、还原出活性C原子。活性C原子一部分向基体内部扩散, 另一部分则与铁原子形成碳氮化合物, 随着离子渗氮的进行, 试样表层聚集的 Fe_3C 相含量逐渐减少, 由此降低了其对活性氮原子扩散的阻碍作用。

45钢离子氮碳共渗+离子渗氮复合处理对渗速和渗层性能产生如此显著效果,可能基于离子氮碳共渗后,在后续离子渗氮过程中可能发生的如下反应:



3 结 论

(1) 离子氮碳共渗与离子渗氮复合处理能够显著提高45钢化合层厚度,渗层厚度比单一离子氮碳共渗或离子渗氮显著提高。

(2) 45钢离子氮碳共渗与离子渗氮复合处理后,化合物层中 ϵ 相和 γ' 相的相对含量发生了变化,即 ϵ 相相对含量增多,而 γ' 相相对含量减少。

(3) 45钢离子氮碳共渗与离子渗氮复合处理后,截面显微硬度和有效硬化层比单一离子氮碳共渗或离子渗氮显著提高,硬度最大值提高到788 HV_{0.05}。

(4) 与单一离子氮碳共渗或离子渗氮相比,45钢经离子氮碳共渗与离子渗氮复合处理,获得的渗层不仅具有更高的表面硬度,尤其降低了渗层脆性。

参考文献

[1] ZHAN R J, WANG C, WEN X H, et al. Plasma nitriding in low pressure in an ECR microwave plasma[J]. Surface & Coatings Technology, 1998, 105(1): 72-75.

[2] UEDA M, GOMES G F, ABRAMOF E, et al. Grazing incidence X-ray diffraction of SS304 steel surfaces modified by high- and low-pressure ion nitriding processes[J]. Surface &

Coatings Technology, 2004, 186(1/2): 291-294.

[3] WANG L, SUN J C, XU X L. Low pressure plasma arc source ion nitriding compared with glow-discharge plasma nitriding of stainless steel[J]. Surface & Coatings Technology, 2001, 145(1): 31-37.

[4] RYUTA I, HIROKAZU N, YUTA Y, et al. Nitriding of steel surface by spraying pulsed-arc plasma jet under atmospheric pressure[J]. Materials Letters, 2012, 71(11): 134-136.

[5] ZHAO Y H, YU B H, DONG L M, et al. Low-pressure arc plasma-assisted nitriding of AISI 304 stainless steel[J]. Surface & Coatings Technology, 2012, 210: 90-96.

[6] LI J C, YANG X M, WANG S K, et al. A rapid D.C. plasma nitriding technology catalyzed by pre-oxidation for AISI4140 steel[J]. Materials Letters, 2014, 116(2): 199-202.

[7] 孙定国, 韩莉, 赵程. 离子氮碳共渗中氮对化合物层的影响[J]. 中国表面工程, 2003, 16(6): 24-26.

SUN D G, HAN L, ZHAO C. Influence of nitrogen on compound layer in ion nitrocarburizing[J]. China Surface Engineering, 2003, 16(6): 24-26 (in Chinese).

[8] 齐宝森, 王忠诚, 李玉婕. 化学热处理技术及应用实例[M]. 北京: 化学工业出版社, 2014.

QI B S, WANG Z C, LI Y J. Chemical heat treatment technology and application examples[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2014 (in Chinese).

[9] 潘邻. 化学热处理应用技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2004.

PAN L. Chemical heat treatment and applied technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2014 (in Chinese).

[10] YE X M, WU J Q, ZHU Y L, et al. A study of the effect of propane addition on plasma nitrocarburizing for AISI 1045 steel[J]. Vacuum, 2014, 110: 74-77.

[11] SUHADI A, LI C X, BELL T. Austenitic plasma nitrocarburising of carbon steel in N₂-H₂ atmosphere with organic vapour additions[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200(14): 4397-4405.

[12] JACK K H. Binary and ternary interstitial alloys. II. the iron-carbon-nitrogen system[J]. Proceedings of the Royal Society of London A, 1948, 195: 41-55.

(责任编辑: 王文宇)