

快速离子氮化渗氮层相组成和微观组织形貌研究*

钟 厉^{1,2} 周上祺¹ 韩 西² 任 勤¹ 云 腾¹

(1 重庆大学材料科学与工程学院,重庆 400044)

(2 重庆交通学院,重庆 400074)

文 摘 渗氮件的性能与渗氮层的化合物相组成和扩散层的微观结构密切相关。本文基于渗氮温度和氮势对渗氮层形成与分解的影响规律,借助 X 射线衍射分析和透射电子显微技术,对循环氮势快速离子氮化渗氮层相组成和微观组织形貌进行了深入研究,探讨了其快速渗氮的机理。结果表明,与常规离子渗氮工艺相比,通过周期地控制渗氮温度和氮势变化,快速离子渗氮不仅能显著地提高渗氮速度和增加材料的渗氮层深,而且使合金氮化物种类明显增多,扩散层中的沉淀硬化物也更细小弥散,有利于改善渗氮层质量和提高渗氮工件性能。

关键词 渗氮层,相组成,微观组织形貌,快速离子氮化

Research on Phase Composition and Microstructure of Rapid Ion Nitriding Layer

Zhong Li^{1,2} Zhou Shangqi¹ Han Xi² Ren Qin¹ Yun Teng¹

(1 College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044)

(2 Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074)

Abstract Properties of nitrided parts have close relation to phase composition of their compound layer and microstructure of their diffusion layer. Based upon the influence of nitriding temperature and nitrogen potential on formation and decomposition of ion nitriding layer, the phase compositions and microstructures of ion-nitrided layer under cyclic nitrogen potential are studied with X-ray diffraction analysis and TEM, and mechanism of rapid ion nitriding is also discussed is that the rapid ion nitriding, by controlled thermal cycling and nitrogen potential cycling can not only increase the nitriding speed and nitriding layer depth of materials compared with conventional ion nitriding technique, but also the kinds of alloy nitrides, and give more fine and spread precipitation hardness phases of diffusion layer. It is very helpful to improve quality of the nitriding layer and to enhance properties of nitrided parts.

Key words Nitriding layer, Phase composition, Microstructure, Rapid ion nitriding

1 前言

利用渗氮温度和氮势对渗氮层的形成与分解的影响,优化渗氮工艺参数,以更充分地发挥离子氮化在渗氮初期渗氮层深随时间线性快速增加的优势,进一步加快氮原子的内扩散速度,从根本上提高离

子渗氮速度和强化渗氮层性能,已取得不少有价值的研究成果^[1~3]。渗氮工件的性能与渗氮层的化合物相组成和扩散层的微观结构密切相关,控制渗氮工艺参数的目的,不仅在于提高渗氮速度,而且重点是改善渗氮层质量。本文试图通过多循环低温高氮

收稿日期:2002-08-30;修回日期:2002-09-23

*重庆市科委应用基础研究项目:2000-6-082

钟厉,1965年出生,博士研究生,主要从事材料表面工程的科研及教学工作

势强参与高温低氮势扩散相结合的快速离子渗氮工艺,借助 X 射线衍射分析和透射电子显微技术,对快速离子氮化渗氮层的相结构和微观形貌进行深入研究,并从离子渗氮的热力学和动力学角度,就加速扩散过程的微观机理予以探讨。

2 试验材料及方法

试样采用 40Cr、25Cr2MoV 和 38CrMoAl 钢,其预处理均为调质处理。试验设备为 LD-25 辉光离子渗氮炉,渗氮介质的气源为干燥冷氮。按常规离子渗氮和循环氮势快速离子渗氮工艺在离子渗氮炉中分别对以上试样进行 10 h 离子渗氮处理。主要工艺参数的控制范围为:辉光电压 350 V~700 V,辉光电流 0.5 A~5 A,辉光厚度 2 mm~5 mm,渗氮温度 350~570℃,氮流量为 2 L/min~10 L/min。

离子渗氮层组织观察采用 OLYMPUS-PMG3 金相显微镜,其微观结构分析采用 D/Max-1200 型 X 射线衍射仪,其扩散层微观组织在 JEM-1200EX 透射电子显微镜下进行观察。

3 试验结果与分析

3.1 离子渗氮的显微组织

图 1 和图 2 分别为 40Cr 和 38CrMoAl 钢离子渗氮层的金相组织图。



(a) 常规离子渗氮



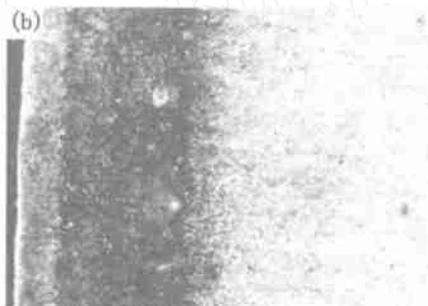
(b) 快速离子渗氮

图 1 40Cr 钢离子渗氮层的显微组织 50 ×

Fig. 1 Microstructure of ion nitrided layer of 40Cr steel



(a) 常规离子渗氮



(b) 快速离子渗氮

图 2 38CrMoAl 钢离子渗氮层的显微组织 100 ×

Fig. 2 Microstructure of ion nitrided layer of 38CrMoAl steel

扩散层中含氮铁素体 α_N 和合金氮化物,两者易被 2% 硝酸酒精腐蚀而呈黑色,渗氮层颜色随 α_N 和合金氮化物的增多而变得较黑,离子渗氮层与基体组织存在着明显的差异。显然,经循环氮势快速离子渗氮工艺处理的 40Cr 和 38CrMoAl 钢,与常规离子渗氮比较,其扩散层的颜色较黑,渗氮层深增加。离子渗氮与气体渗氮相比,其优势在于渗氮介质分解和相界面反应的速度极大^[4],工件表面在较短时间内快速达到饱和高氮势,而且离子轰击在其表面还产生高密度位错^[5],工件表面氮原子的吸附率较高,必然加速离子渗氮初期渗氮层形成,因此仅仅在进行短时离子渗氮时,其渗氮速度比气体渗氮快。但进行深层渗氮表面强化处理时,离子渗氮后期仍与气体渗氮一样,其扩散速度主要受内扩散速度控制。根据 Fick 第二定律 $\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$ 可知,离子渗氮速度同样取决于扩散系数 D 和氮浓度梯度 $\frac{\partial c}{\partial x}$,即渗氮温度和气氛氮势等渗氮工艺参数。因此低温高氮势使工件表面具有较高的氮吸收速率,可吸附堆积较多的活性氮原子或氮离子,有利于渗氮层的形成

宇航材料工艺 2003 年 第 1 期

成;高温低氮势加热,促使渗氮层分解,在消除氮原子向内扩散的障碍的同时又提高渗氮速度,使扩散系数 D 和氮浓度梯度 $\frac{\partial C}{\partial x}$ 得以增大,迅速为相界面反应和内扩散提供较大的能量起伏和成分起伏,有效地提高离子渗氮的驱动力,必然有利于加速氮原子的内扩散。经过多周期的循环氮势渗氮,渗氮层将

层层迅速向工件内部推进,达到有效地加速离子渗氮的目的。图 1 和图 2 表明循环氮势快速离子渗氮,有利于加速离子渗氮速度和增加渗氮层深。

3.2 离子渗氮化合物层的相组成

图 3 ~ 图 5 分别是 40Cr、25Cr2MoV 和 38CrMoAl 钢经常规离子渗氮和快速离子渗氮处理后化合物层的 X 射线衍射谱。

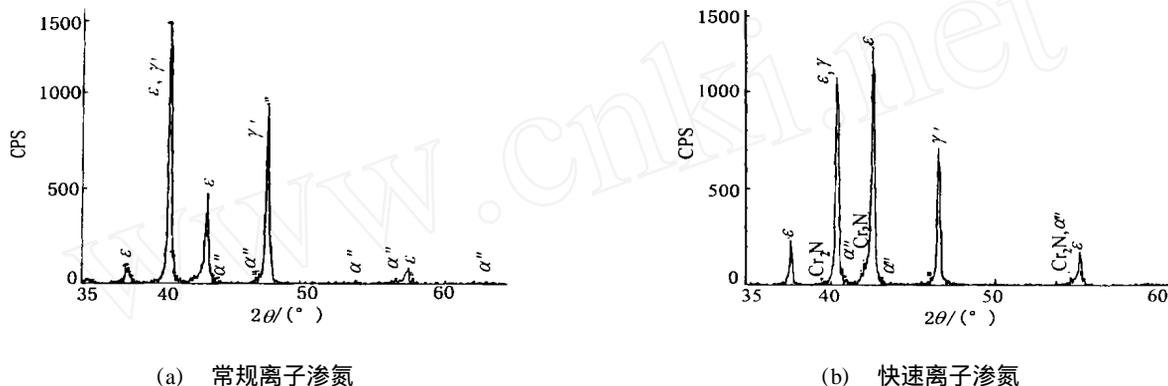


图 3 40Cr 钢离子渗氮层的 X 射线衍射谱

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of ion nitrided layer of 40Cr steel

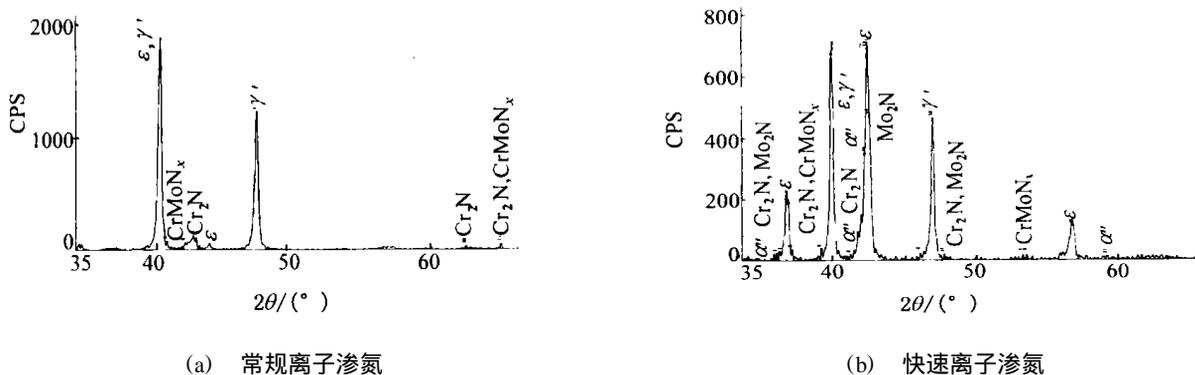


图 4 25Cr2MoV 钢离子渗氮层的 X 射线衍射谱

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of ion nitrided layer of 25Cr2MoV steel

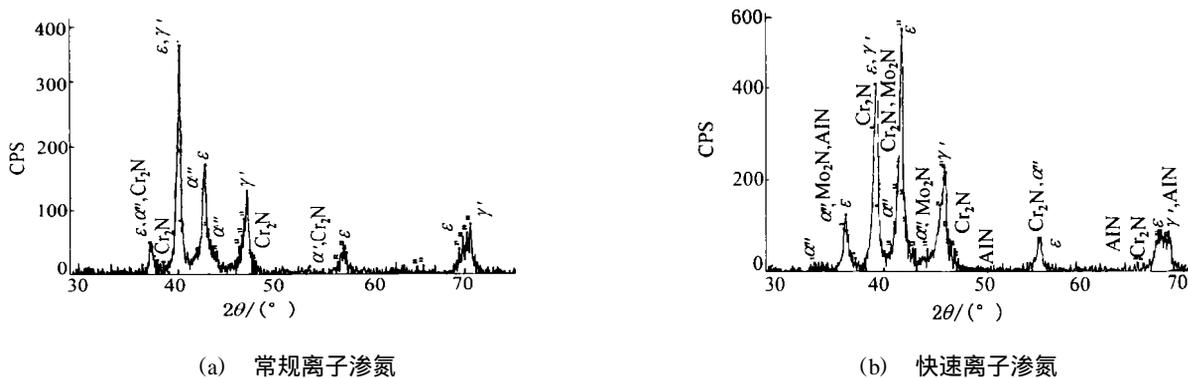


图 5 38CrMoAl 钢离子渗氮层的 X 射线衍射谱

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of ion nitrided layer of 38CrMoAl steel

由图可见,40Cr、25Cr2MoV和38CrMoAl钢经常规离子渗氮后其化合物层以 ϵ 相为主,含有少量相及合金氮化物,衍射谱线简单、明锐,物相较少;而经循环氮势快速离子渗氮处理后,其化合物层相组成及相对含量发生显著变化, ϵ 相的衍射峰值增加,均比 ϵ 相衍射峰高出很多,其化合物层主要物相为 ϵ 相,特别是对于25Cr2MoV和38CrMoAl钢而言,其合金氮化物种类明显增多,其衍射谱线复杂漫散,互相交错重叠。常规离子渗氮和快速离子渗氮化合物层的相组成见表1。

表1 常规离子渗氮和快速离子渗氮的化合物层物相

Tab.1 Compound layers' phases of conventional ion nitriding and rapid ion nitriding

| 材料 | 常规离子渗氮 | 快速离子渗氮 |
|----------|--|---|
| 40Cr | (多)、 ϵ 、 δ | (多)、 ϵ 、 δ 、 Cr_2N |
| 25Cr2MoV | (多)、 ϵ 、 Cr_2N 、 CrMoN_x | (多)、 ϵ 、 δ 、 Cr_2N 、 Mo_2N 、 $(\text{Cr},\text{Mo})_2(\text{C},\text{N})$ 、 CrMoN_x 、 $(\text{Cr},\text{Fe})_2(\text{C},\text{N})_{1-x}$ |
| 38CrMoAl | (多)、 ϵ 、 δ 、 Cr_2N | (多)、 ϵ 、 δ 、 Cr_2N 、 Mo_2N 、 AlN 、 $(\text{Cr},\text{Fe})_2(\text{C},\text{N})_{1-x}$ |

常规离子渗氮的工艺特点为恒温恒氮势,其目的在于避免形成脆性渗氮层,在渗氮过程中保持温度和氮流量恒定且氮势不高。由于氮在 ϵ 相中的固溶度为5.30%~5.75%,而氮在 δ 相中的固溶度却达到4.55%~11.0%,显然低氮势有利于 ϵ 相形成,所以常规离子渗氮的化合物层物相主要由 ϵ 相组成, δ 相相对较少。对于合金渗氮的25Cr2MoV和38CrMoAl钢,低氮势不可能为合金元素Cr、Mo、V、Al提供足够的活性氮原子以形成合金氮化物,化合物层只存在少量的 Cr_2N ,因此常规离子渗氮的化合物层物相较少, ϵ 相衍射线明锐。

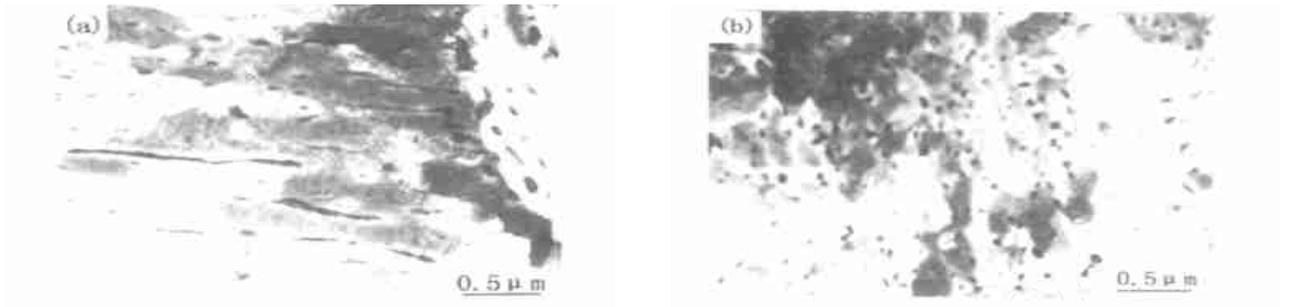
在进行快速离子渗氮处理时,通过周期性地控制低温高氮势强渗和高温低氮势扩散,以进一步提高氮原子内扩散速度。当处于低温高氮势强渗阶段时,气氛中氮势很高,工件表面与心部之间氮浓度梯度较大,使活性氮原子大量向工件内扩散,驱动力显著提高,有利于表面形成高氮且氮浓度变化范围相当宽的 ϵ 相,同时也为合金氮化物的形成创造了条件。由于合金元素Cr、Mo、Al与氮原子具有较大的

亲和力,彼此快速地结合形成氮化物,必然在其周围造成贫氮区,局部区域的氮浓度不均匀性增加,渗氮层中可能形成 Fe_2N 、 Fe_{2-3}N 和 Fe_3N 组成的聚合物,其衍射谱线往往交错重叠在一起,使其谱线漫散^[6]。当处于高温低氮势扩散阶段时,一方面氮势降低,工件表面的高氮 ϵ 相迅速转变为 δ 相,并且在很短时间内消失, ϵ 相所储存的氮原子此时一部分将返回气相,一部分却快速地向工件内部扩散,使工件表面氮原子贫化,有利于消除表面化合物层中 ϵ 相对于氮原子内扩散的阻碍^[7];另一方面提高渗氮温度,氮原子扩散系数增大,加快氮原子本身的扩散速度,氮原子扩散的距离更远,而且工件表面的贫氮使其表面活性得以增加,为下一阶段的低温高氮势离子渗氮奠定了基础,低温高氮势时工件表面又迅速形成以高氮 ϵ 相为主的渗氮层。如此多周期强渗—扩散—强渗离子渗氮后再进行1h左右的时效处理,可更有效地改善渗氮层质量,渗氮层会弥散析出多种合金氮化物,使氮原子分布的不均匀性进一步增加,必然导致衍射谱线漫散,边带更为明显。因此快速离子渗氮不仅使化合物层主要物相为 ϵ 相,而且其合金氮化物种类明显增多,其衍射谱线复杂漫散,互相交错重叠。显然,渗氮工艺的不同,渗氮表层的相组成差异较大,强氮化物元素Cr、Mo、Al的存在,使衍射谱线更为复杂。

3.3 离子渗氮扩散层的微观形貌

离子渗氮层中的白亮化合物层极薄,进行双喷减薄制备电镜样品时已被腐蚀掉,电镜所观察到的状况主要是次表面扩散层的微观组织形貌。图6和图7分别是40Cr和25Cr2MoV钢离子渗氮层的透射电镜观察结果。

由图6(a)可见,40Cr钢按常规离子渗氮后,其扩散层中 ϵ 相有两种形态,即长针状与短棒状,其周围存在着白色的边缘,好似由于空位扩散消失于晶界两侧产生的无沉淀区,这是 ϵ 相形成后周围出现贫氮造成的。图6(b)所示的是经循环氮势快速离子渗氮处理的40Cr钢扩散层微观形貌,可见其扩散层中 ϵ 相呈细小颗粒状分布,且含氮铁素体 N 中析出一些弥散点状物 Cr_2N ,扩散层中的析出相比常规离子渗氮更细小弥散。



(a) 常规离子渗氮

(b) 快速离子渗氮

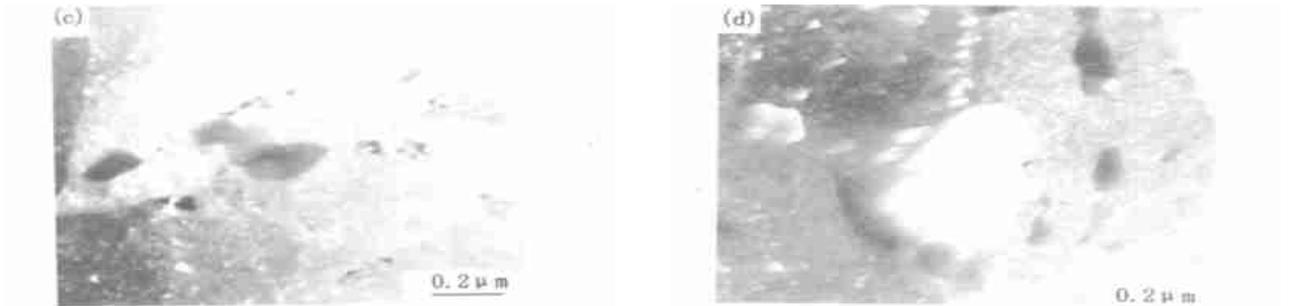
图 6 40Cr 钢离子渗氮层的 TEM 像

Fig. 6 TEM micrographs of ion nitrided layer of 40Cr steel



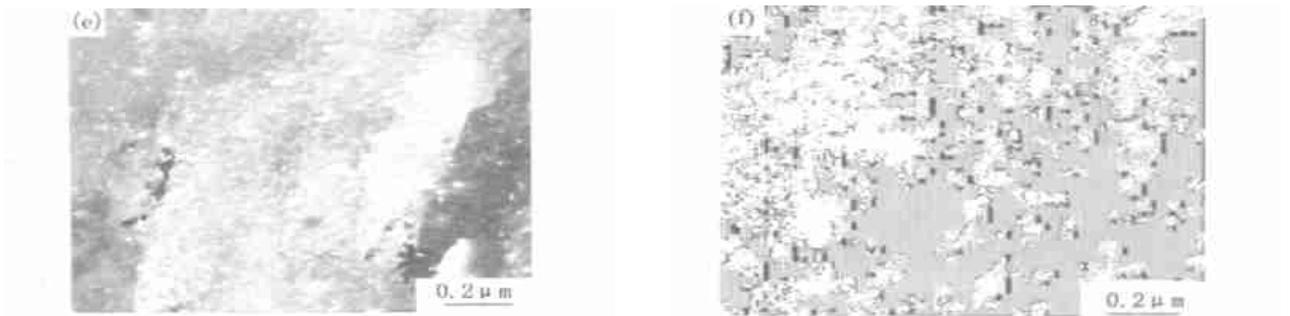
(a) 常规离子渗氮后扩散层 TEM 相

(b) 常规离子渗氮层亚晶界析出物 TEM 相



(c) 快速离子渗氮层 和 $(CrMo)_2(C,N)$ 的 TEM 相

(d) 快速离子渗氮层 和 CrN 的 TEM 相



(e) 快速离子渗氮层铁素体板条内析出物 TEM 相(明场)

(f) 快速离子渗氮层铁素体板条内析出物 TEM 相(暗场)

图 7 25Cr2MoV 钢离子渗氮层的 TEM 像

Fig. 7 TEM micrographs of ion nitrided layer of 25Cr2MoV steel

图 7(a)、图 7(b) 为 25Cr2MoV 钢常规离子渗氮时扩散层的微观形貌,经指数标定, Cr_2N 和 CrMoN_x 沿 N 晶界析出,亚晶界的析出相为 CrN ,且合金氮化物呈粗大片状或粒状地分布于铁素体 N 晶界和亚晶界。图 7(c) ~ 图 7(f) 是 25Cr2MoV 钢按快速离子渗氮处理后的扩散层微观形貌,扩散层析出的氮化物较为复杂,主要有 Fe_{16}N_2 、 Fe_4N 、 CrN 、 Cr_2N 、 CrMoN_x 、 MoN 、 $(\text{Cr},\text{Mo})_2(\text{C},\text{N})$ 等,这些析出相形态和位置各异,如图 7(c) 和图 7(d) 所示,沿 N 晶界的析出相有大颗粒状和块状的 Cr_2N 相及大量小针状的 $(\text{Cr},\text{Mo})_2(\text{C},\text{N})$ 和小颗粒状的 CrN ;图 7(e) 和图 7(f) 所示为铁素体板条内的 Cr_2N 、 MoN 和 CrMoN_x 等细小析出相的微观形貌。与常规离子渗氮相比,快速离子渗氮的扩散层物相更丰富,合金氮化物更细小弥散地在亚晶界和铁素体晶内析出。

进行恒温恒氮势的常规离子渗氮时,氮原子优先沿着工件中固有的晶界、亚晶界和铁素体板条间扩散,氮化物主要在晶界和亚晶界上形成,由于持续长时间渗氮,渗氮层中的氮化物必然容易聚集长大,且分布不均匀。而快速离子渗氮则采用多周期循环低温高氮势强渗和高温低氮势扩散的变温变氮势工艺。在低温高氮势强渗阶段,高氮势极大地提高了离子渗氮的供氮能力,增加了材料内部氮浓度的不均匀性,使氮原子扩散的驱动力增大,促进 Cr_2N 相为主的渗氮层和大量细小弥散的合金氮化物形成。在此低温渗氮过程中形成的沉淀硬化产物细小且具有相对的稳定性,当处于高温低氮势扩散阶段继续渗氮时,已形成的沉淀物在几十小时之内不会有明显长大^[8]。在此高温段渗氮过程中,渗氮层中已形成的合金氮化物仍保持细小弥散分布,一方面低氮势加速了渗氮层中 Cr_2N 相的分解,提高了氮的扩散能力和氮浓度梯度,使氮原子在材料内部输送的途径较畅通,有利于扩散层中形成更多的合金氮化物,而且氮化物形成地点更多,既可以在晶界和亚晶界,又可以在铁素体板条间及板条内,氮浓度的不均匀性还为氮化物以不同的形式在各有利地点形成创造了条件,这使得快速离子渗氮扩散层的物相比常规离子渗氮更复杂,析出相的形态和位置存在较大差异。另一方面高温低氮势渗氮时所形成的稳定且细小的

合金氮化物,可不断地成为渗氮过程中 Cr_2N 相和 CrN 相的形核核心,这也必然会导致其扩散层物相进一步细化。

图 6 和图 7 中 40Cr 和 25Cr2MoV 钢离子渗氮层的透射电镜观察结果表明,循环氮势快速离子渗氮工艺可显著地细化渗氮层组织,促使渗氮层中的沉淀硬化物更细小弥散分布,有利于改善渗氮层的质量和提 高渗氮工件的性能。

4 结论

(1) 快速离子渗氮不仅使化合物层主要物相为 Cr_2N 相,而且其合金氮化物种类明显增多,其衍射谱线复杂漫散,互相交错重叠。

(2) 与常规离子渗氮相比,快速离子渗氮的扩散层物相更丰富,析出相的形态和位置增多,合金氮化物更细小弥散地在晶界、亚晶界、铁素体板条间和铁素体晶内析出。

(3) 基于低温高氮势强渗和高温低氮势扩散理论的循环氮势快速离子渗氮工艺,不仅能有效地加快渗氮速度和增加材料的渗氮层深,而且能细化渗氮层物相,有利于进一步改善渗氮层质量和提高渗氮工件性能。

参考文献

- 1 钟厉,韩西,周上祺,胡培中. 循环氮势快速离子渗氮. 金属热处理,1998;(10):9~11
- 2 齐义辉,孟力凯,雷天同,苑永生. 阶梯往复变温和高纯氮气对气体渗氮的影响. 辽宁工学院学报(自然科学版),1999;19(4):1~4
- 3 谢飞,马宝钿,何家文. 钢的快速深层渗氮研究进展. 材料导报,1998;12(5):19~22
- 4 阎牧夫,夏立芳,祖国成. 离子渗氮表面氮浓度的 X 射线分析及实验研究. 物理测试,1990;(5):47~49
- 5 陈永毅,邓光华. 离子渗氮中的反应扩散与渗氮速度. 福州大学学报(自然科学版),2001;29(2):58~61
- 6 周上祺,任勤,范秋林. 25Cr2MoVA 钢快速离子渗氮的 X 射线衍射分析. 重庆大学学报(自然科学版),1998;21(4):61~64
- 7 钟厉,韩西,周上祺,任勤. 40Cr 钢离子渗氮层 Cr_2N 相转变机理研究. 热加工工艺,2002;(3):1~2
- 8 胡明娟,潘健生. 钢铁化学热处理原理. 上海:上海交通大学出版社,1996

(编辑 李洪泉)