

[文章编号] 1004- 0609(2000)05- 0676- 04

双层辉光离子渗 W-Mo 后析出物 TTT 图测定^①

赵 斌¹, 吴建生¹, 李忠厚², 刘小萍², 高 原², 徐 重²

(1. 上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 200030; 2. 太原理工大学 表面工程研究所, 太原 030024)

[摘 要] 双层辉光离子渗 W-Mo 后由于冷却速度缓慢, 渗层中尤其在晶界上出现大量析出物, 造成渗层质量严重下降, 虽后经固溶处理, 但由于其组织遗传等原因, 依然造成不良影响。针对这个问题, 首先采用恒电流电解萃取析出物, 然后用 X 射线衍射法对析出物进行定性分析, 结果表明析出物主要为 μ 相; 其次应用金相法和定量金相分析仪测定了析出相的等温转变动力学图, 该图表明析出相分别在 950 ℃和 1 150 ℃达到转变高峰, 孕育期分别为 6~ 8 min 和 4~ 5 min。

[关键词] 双层辉光离子; 渗 W-Mo; μ 相; TTT 图

[中图分类号] TG156

[文献标识码] A

双层辉光离子渗金属技术^[1]作为一项新兴的表面工程技术经历了近 20 年发展^[2~ 6], 正不断地走向成熟, 其中双层辉光离子渗 W-Mo 和渗 C 技术是提高工件表面耐磨性、红硬性和使用寿命的一种新工艺, 并已成功应用于手用锯条。金相检验表明, 在一定条件下渗 W-Mo 后渗层中析出多种形态脱溶沉淀组织^[7], 不同脱溶沉淀组织对工件后续热处理工艺及使用寿命有重要影响。在一般情况下, 冷却速度越慢, 渗 W-Mo 层中的析出相就越大^[8], 从而导致合金元素分布不均匀, 工件脆化, 使用寿命降低。在工业化生产中渗后冷却速度很慢(1 200 ~ 800 ℃约 20 min), 渗层中析出相粗大, 且许多沿晶界析出, 在后续热处理(渗碳、淬火、回火)过程中难以消除, 结果往往造成锯条沿刃部断裂, 崩齿失效。针对以上问题, 作者对析出物进行了定性分析, 然后定量测定了其等温转变过程。由于使用了定量金相仪因而其准确度较传统方法大大提高。析出相 SEM 显微组织分析显示了它在不同温度阶段的形貌差异。

1 实验过程

1.1 渗 W-Mo

双层辉光离子渗金属技术涉及多种学科, 但气体放电理论, 尤其是辉光放电和空心阴极放电是该技术的主要理论支柱。它利用辉光放电过程中的溅射现象, 将欲渗金属从靶材上轰击下来, 溅射产物

将被工件吸附, 在工件表面形成富欲渗金属元素的原子或离子堆积层, 借助扩散向工件内部渗入, 从而形成一定厚度渗金属层。

本实验用基材为 20 钢锯条(100 mm × 10 mm × 0.8 mm), 渗金属靶材为 W-Mo($m(W):m(Mo)=1:1$)合金板, 渗金属炉工作气体为氩气, 工作气压为 20~ 30 Pa, 渗钨钼温度为 1 200 ± 10 ℃, 时间为 10 h, 之后试样在渗金属炉内随炉冷却。

1.2 测定 TTT 图

由于试样随炉冷却后渗层中形成大量析出相, 因而首先在 1 260 ℃, 6 min 的条件下使析出相重新溶入基体, 然后根据表 1 所列的等温工艺条件处理, 并将不同温度、不同时间的渗 W-Mo 样品制成

表 1 测定 TTT 图的工艺条件

Table 1 Technological conditions for determining TTT curve

Isothermal temperature/℃	Isothermal time/min									
	6	8	10	20	40	60	80	100		
750	6	8	10	20	40	60	80	100		
800	4	6	8	10	12	20	40	60	80	100
850	1	2	4	8	12	15	20	40	60	80
900	1	2	4	8	12	15	20	40	60	80
950	1	2	4	8	12	15	20	40	60	80
1 000	10	12	15	20	30	40	60	80	100	
1 050	8	10	12	20	30	40	60	80	100	
1 100	8	10	12	20	30	40	60	80	100	
1 150	8	10	12	20	30	40	60	80	100	
1 200	10	12	15	20	30	40	60	80	100	

① [收稿日期] 1999- 11- 22; [修订日期] 2000- 01- 21

[作者简介] 赵 斌(1974-), 男, 博士研究生。

常规金相试样, 用定量金相图像仪^[9, 10]分析试样, 从而确定其 TTT 图。

1.3 析出物恒电流电解萃取和 X 射线衍射定性相分析

恒电流电解萃取的实验参数主要有: 电解液, 5% 盐酸+ 1% 柠檬酸+ 甲醇溶液; 电解温度, - 10 ~ - 5 ℃; 电解电流密度, 0.03 A/cm²。X 射线衍射采用日本理学 3014 型衍射仪, Cu 靶。

2 实验结果和讨论

2.1 渗层成分确定

SEM 能谱分析结果表明: 试样渗 W-Mo 后, 渗层中 W 和 Mo 含量随渗层深入递减, 在本课题研究过程中以渗层 100 μm 处作为试样成分以及定量金相测试的标准。图 1 和图 2 分别为同一试样以及不同试样在渗层 100 μm 处 W 和 Mo 成分的波动情况。以 Mo 为例, 用图 1 和图 2 的数据计算可得, 同一试样中 Mo 的相对离散程度为 5%, 不同试样

中 Mo 的相对离散程度为 14%。

由于双层辉光离子渗金属放电介质—等离子体本身不稳定, 以及在渗金属过程中渗金属炉温因热量由内向外不断散失而造成炉温由中心向边缘呈放射状分布等原因, 渗金属后的试样在同一炉次不同位置以及在不同炉次之间存在着波动。为此, 我们在渗金属工艺和后续实验取样上采取了一些措施, 可以说合金成分就其均匀性来说基本达到了测试要求, 为后续研究奠定了坚实基础, 然而有关渗层成分稳定性和均匀性研究有待进一步深入。

2.2 析出物定性相分析结果

表 2 显示了定性分析的结果: 析出物以 μ 相为主, 同时还有少量碳化物相 M₆C。μ 相是一种典型拓扑密堆相(TCP 相), 是一种有害相, 尤其当它分布在晶界上时, 其危害更为明显。图 3 所示即为试样在渗金属后随炉冷却的显微组织, 可见从渗层的最边缘向内形成大量析出相, 并分布在晶界和晶内。

表 2 析出物的电解萃取残渣 X 射线衍射定性相分析

Table 2 Phase analysis of electro-extracted precipitation by XRD

Sample No.	Main phase	Medium phase	Trace phase
1 ^①	μ	M ₆ C	None
2 ^②	None	None	μ

① 950 ℃, 100 min; ② 1 150 ℃, 100 min

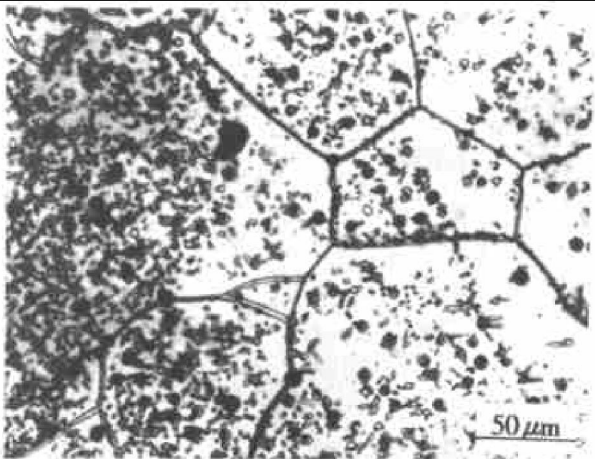


图 3 析出物渗 W-Mo 随炉冷却后的显微组织

Fig. 3 Precipitation microstructure after alloying with W-Mo and cooling in furnace

由于在渗金属的过程存在严重脱碳现象, 在本实验中 20 钢渗 W-Mo 后其含碳量大约为 0.03%。这样即使所有的碳都随碳化物析出, 它也大约只占析出物总量的 1%~2%, 因而在析出物中以 μ 相为主, 下文的讨论也以 μ 相为主。

2.3 析出物 TTT 图

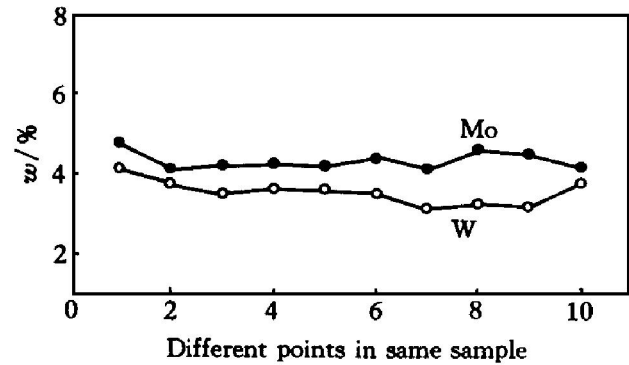


图 1 同一试样在渗层 100 μm 处 W 和 Mo 含量的波动情况

Fig. 1 Fluctuation of W and Mo contents at depth of 100 μm in same sample

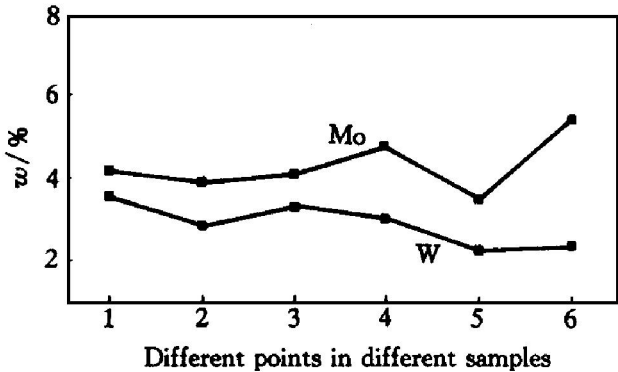


图 2 不同试样在渗层 100 μm 处 W 和 Mo 含量的波动情况

Fig. 2 Fluctuation of W and Mo contents at depth of 100 μm in different samples

如图 4 所示,析出物转变的开始线为转变量的 5% 线,这样基本上反映的是 μ 相的析出过程。同时还测定了析出物 700~1000 °C 时转变的 20% 线。

该 TTT 图有一个明显的特点:转变的开始线分为上下两个部分,即析出物存在两个转变高峰,分别在 950 °C 孕育 4~5 min 和 1150 °C 孕育 6~8

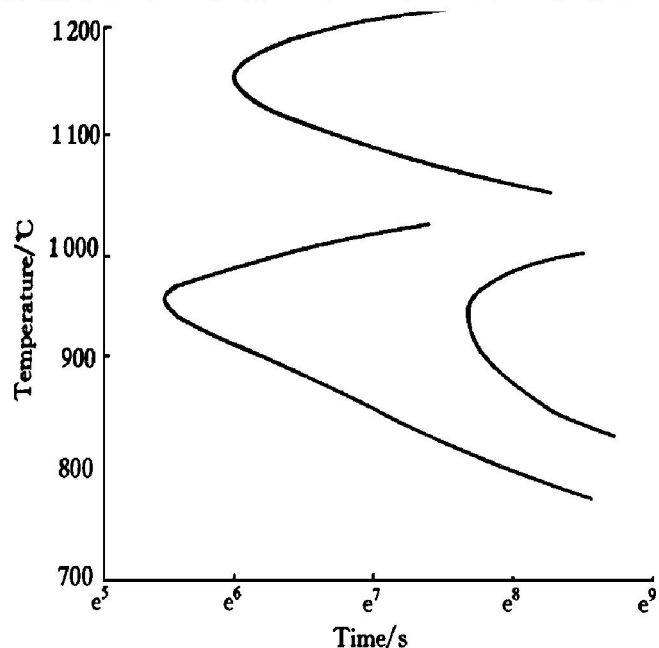


图 4 析出物 TTT 图

Fig. 4 TTT Diagram of precipitation

min。造成这种结果的原因主要有二:其一,析出物在上下两个温度段本身存在差异,从表 2 可以看出在下半段有 M_6C 出现,一般来说碳化物的形核功远小于金属间化合物,这样 M_6C 的优先析出就使下半段析出孕育期整体减小;其二,就析出主要相而言,初步认为上下两部分的 μ 相也存在差异,这一点通过 X 射线衍射的 d 值得到了一定程度的验证。

2.4 析出物形貌特点

析出物在渗层 100 μm 处的 SEM 背散射电子像表明:在下半段析出物细小呈短棒状或针状,并具有一定位相关系,在晶界呈网状或连续分布,如图 5(a) 和(b) 所示;在上半段析出物则粗大并呈块状,如图 5(c) 和(d) 所示。

2.5 理想冷却工艺确定

双层辉光离子渗金属后试样随炉冷却从 1200 °C 到 800 °C 大约需 20 min,由图 4 可知在这段时间内已经经过了有害析出物的两个析出高峰。因此,要想抑制析出物形成,提高渗层质量,必须加快渗金属后的冷却速度。然而考虑到冷却速度过大会对设备以及渗金属工件造成不良影响,最终根据图 4 确定冷却工艺如下:试样由 1200 °C 以 60 °C/min 的冷却速度快冷 6 min,然后缓慢冷却。

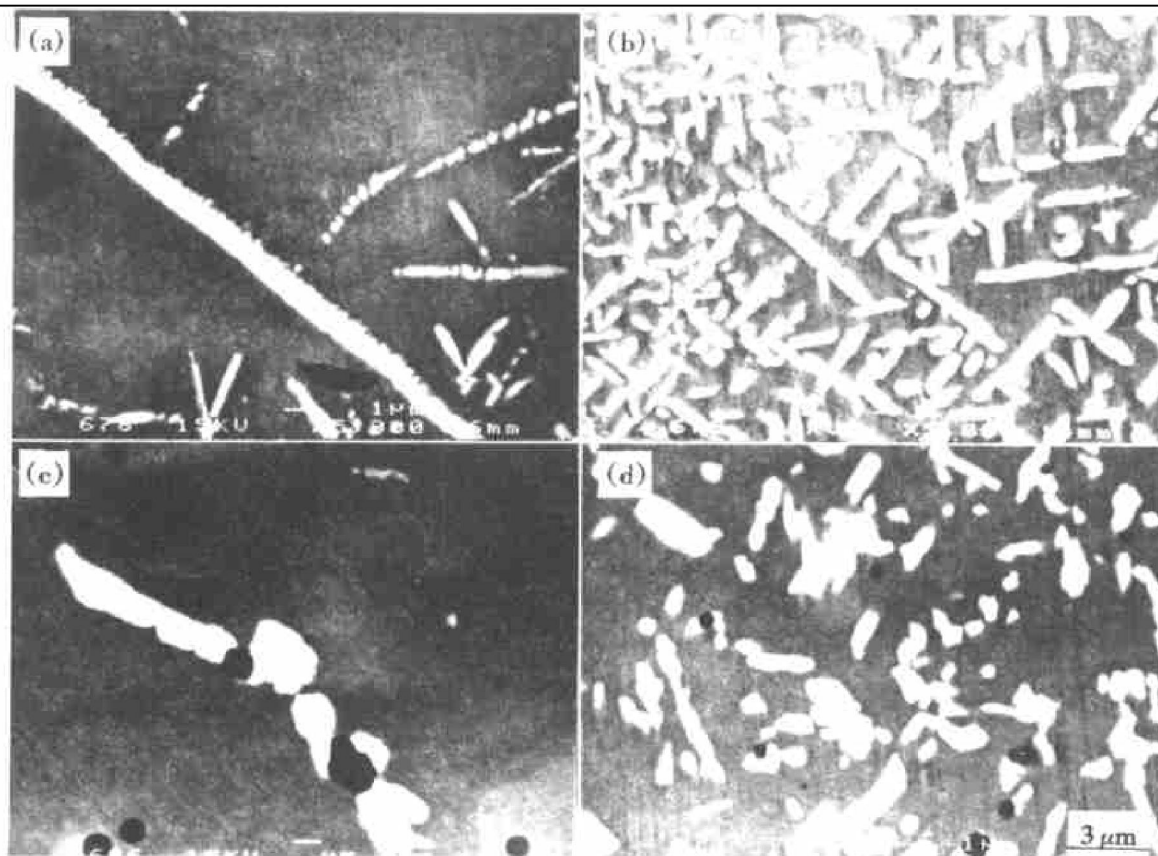


图 5 析出物在渗层 100 μm 处的 SEM 像

Fig. 5 SEM images of precipitation in diffusing layer of 100 μm

(a) -900 °C, 20 min; (b) -900 °C, 40 min; (c) -1100 °C, 20 min; (d) -1100 °C, 40 min

尽管在求解理想冷却工艺的过程中应用的是 TTT 图, 与实际连续冷却的情况有一定差距, 但就为将来渗金属炉的改造和渗金属工艺的改进提供理论依据而言, TTT 图的测定以及理想冷却工艺的确定具有较高的使用价值和理论研究价值。

[REFERENCES]

- [1] XU Zhong(徐 重), WANG Zhen-ming(王振明), GU Feng-ying(古凤英), et al. 双层辉光离子渗金属 [J]. Transaction of Metal Heat Treatment(金属热处理学报), 1982, 3(1): 71- 83.
- [2] XU Zhong(徐 重), FAN Ben-hui(范本惠), PAN Jur-de(潘俊德), et al. 双层辉光离子渗钛 [J]. Heat Treatment of Metals(金属热处理), 1986(5): 13- 21.
- [3] FAN Ben-hui(范本惠), PAN Jur-de(潘俊德), ZHENG Wei-neng(郑维能), et al. 双层辉光离子多元渗的研究 [J]. Materials for Mechanical Engineering(机械工程材料), 1991, 15(4): 10- 14.
- [4] WANG Cong-zeng(王从曾), SU Yong-an(苏永安), TANG Bin(唐 宾), et al. 双层辉光离子钨钼共渗的渗层组织及其形成机制 [J]. Heat Treatment of Metals (金属热处理), 1990(2): 22- 28.
- [5] LI Zhong-hou(李忠厚), LIU Xiao-ping(刘小萍), SU Yong-an(苏永安), et al. 用多元回归法确定 W, Mo 扩散系数 [J]. Materials for Mechanical Engineering(机械工程材料), 1991, 15(4): 10- 14.
- [6] LI Chen-ji and XU Zhong. Diffusion mechanism of ion bombardment [J], Surface Engineering, 1987, 4: 310.
- [7] SU Yong-an(苏永安), WANG Cong-zeng(王从曾), TANG Bin(唐 宾), et al. 固溶处理对双层辉光离子渗钨钼锯条性能的影响 [J]. Heat Treatment of Metals (金属热处理), 1994(6): 12- 16.
- [8] SU Yong-an(苏永安), WANG Cong-zeng(王从曾), TANG Bin(唐 宾), et al. 辉光离子渗钨钼渗层脱溶沉淀组织 [J]. Physical Testing and Chemical Analysis, Part A: Physical Testing(理化检验物理分册), 1992, 28(1): 3- 7.
- [9] Pellissier G E and Purdy S M. Stereoscopic and Quantitative Metallography(体视学和定量金相学) [M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1978.
- [10] QIN Guo-you(秦国友). Quantitative Metallography (定量金相) [M]. Chengdu: Sichuan Science Press, 1987.

Determination of TTT diagram of precipitates in diffusing layer after double glow plasma surface alloying with tungsten-molybdenum

ZHAO Bin¹, WU Jian-sheng¹, LI Zhong-hou², LIU Xiao-ping², GAO Yuan², XU Zhong²

(1. School of Materials Science and Technology,

Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, P. R. China;

2. Research Institute of Surface Engineering,

Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China)

[Abstract] Because of the slow cooling speed after 20 steel alloyed by W-Mo plasma, a lot of precipitation is produced in the W-Mo alloying layers, especially at the grain boundaries. In spite of the solution heat treatment, the layer quality is negatively influenced due to microstructure inheritance. In order to get rid of or restrain the formation of the precipitated phases, the following work has been done: qualitative phase analysis of the precipitates by X-ray diffraction, examination of their isotherms by means of quantitative metallographic analyzer and analysis of SEM images of the precipitation.

[Key words] TTT diagram; double glow plasma surface alloying; tungsten-molybdenum alloying; μ phase

(编辑 彭超群)