

文章编号: 1004-0609(1999)04-0790-04

FeWMoCo 时效硬化合金的表面冶金工艺(I)^①

李忠厚 刘小萍 高原 苏永安 徐重

(太原理工大学 表面工程研究所, 太原 030024)

摘要: 利用双层辉光离子渗金属技术可在工业纯铁表面形成铁、钨、钼、钴时效合金。研究了形成这种合金的表面冶金工艺和渗层组织状态、渗层成分分布以及渗金属工艺参数改变对渗层厚度及渗层成分分布的影响。结果表明, 表层 W, Mo, Co 含量可达到高 Co 时效合金 W11Mo7Co23 的水平, Co 含量为 18%~30%, W 含量为 7%~17%, Mo 含量为 5%~9%。

关键词: 时效硬化; 合金; 表面冶金

中图分类号: TF19

文献标识码: A

铁、钨、钼、钴高钴时效硬化合金具有非常强的时效硬化能力, W11Mo7Co23 合金时效后硬度高达 HRC 68.5~69.0, 而且具有很强的抗回火软化能力和高的高温硬度^[1]。但这种合金有 2 个缺点: 韧性不足, 价格昂贵。利用双层辉光离子渗金属技术^[2,3]在普通材料表面渗入 Cr 及 Ni 可以形成表面不锈钢^[4], 通过渗入 W 及 Mo 可以形成表面高速钢^[5], 可见在普通廉价基材表面形成高性能的 Fe-W-Mo-Co 时效硬化合金的实验很有意义。可以预料, 只要表面铁、钨、钼、钴合金的成分在高钴时效合金的成分附近, 那么通过固溶、时效处理后, 合金可获得高的时效硬度和高的抗回火软化能力; 同时, 由于表面合金化节省大量贵重合金元素, 使合金的成本大大降低; 由于表层成分呈梯度分布, 表面合金具有优良的韧性。因此, 这种具有非常强的时效硬化能力的合金如研制成功, 必将广泛地用作工、模具材料及高耐磨材料。

1 材料制备

1.1 源极制备

在双层辉光离子渗金属中, 源极成分是决

定渗金属基材表层成分分布的关键因素, 因此, 源极成分设计显得特别重要。由于 W11Mo7Co23 高钴时效合金具有非常强的时效硬化能力和抗回火软化能力, 因此, 我们把此合金成分作为在基材表面形成的表面合金的成分目标。

选择 W, Mo 及 Co 进行表面合金化, 利用质量分数与摩尔分数的转换关系和 500 eV 下 W, Mo 及 Co 的溅射率^[6], 通过计算获得源极成分为 W35Mo20Co45。用成分为 W35Mo20Co45 的源极进行渗金属实验, 以便使基材表层成分在目标成分 W11Mo7Co23 的范围内。按设计成分, 将 W, Mo 和 Co 粉充分混合, 在真空炉中挤压烧结成型, 制成 70 mm × 20 mm × 10 mm 的板状源极, 源极板由北京有色金属研究总院制备。

1.2 基材选择

铁、钨、钼、钴时效硬化合金通过金属间化合物析出硬化, 因而要求基材表层碳含量小于 0.1%。实验中选用 1.8 mm 厚的工业纯铁板为基材, 试样规格为 60.0 mm × 20.0 mm × 1.8 mm, 表面用砂纸打磨, 去除表面锈迹等。

① 收稿日期: 1999-01-02; 修回日期: 1999-03-22 李忠厚(1949-), 男, 硕士, 副教授

2 渗金属实验

渗金属实验在 10 kW 钟罩式渗金属炉中进行。为提高源极、工件温度及工件周围欲渗金属原子密度,在盒状料筐外放置一盒状隔热筐,隔热筐上口加盖板。渗金属时,料筐小盒空腔内发生空心阴极放电效应,使工件、源极迅速升到高温;同时,由于料筐盒内空间不大,这样,从源极溅射出来的原子被限制在小空腔内,提高了工件附近渗入原子的密度,从而提高了渗入量与渗入速度。根据辐射传热原理,外边放置隔热筐有很好的隔热作用^[7],提高了工件、源极的温度。同时料筐和隔热筐之间的空腔内也产生空心阴极放电效应。源极柱悬挂的源极板置于料筐中央,在源极板两侧对称位置各放一块工件,工件与源极间距 20 mm。在不同渗金属工艺条件下,进行渗金属实验。通过渗层厚度和渗层成分的测定,优选本实验的最佳渗金属工艺参数。渗金属时工件温度用 WDL-31 光电温度计测定。

3 实验结果与分析

渗金属工艺参数的选择以能获得较深的渗层厚度和较为理想的渗层成分为标准。在实验中,将炉内料筐及其附件、源极和工件的放置位置、工作气压、渗金属时间保持不变,只改变渗金属温度、电压和电流。采用不同工艺处理后取样,经 1 240 °C 固溶处理后用扫描电镜(带能谱)进行渗层成分测定。采用 6 μm × 6 μm 面扫描以提高测量精度。采用固溶处理试样而不采用渗金属试样是为了消除渗金属析出物对测定结果的影响。将具有代表性的两种工艺参数渗金属结果示于图 1。从图可看出用工艺 II (b) 渗金属时,不仅渗层厚度较小,而且表面合金元素含量显著偏低,特别是表面 Co 含量仅 9.01%,与高 Co 时效合金的成分相差很多。用工艺 I (a) 渗金属后,表层合金含量较高,W, Mo 和 Co 含量均在高 Co 时效合金的成分

附近。比较工艺 I 与工艺 II 可看出,两种渗金属工艺的主要差别在于阴极电流面密度,工艺 I 的阴极电流面密度 $J = 1.65 \text{ mA/cm}^2$,而工艺 II 的阴极电流面密度 $J = 1.03 \text{ mA/cm}^2$,这种差别造成渗金属温度出现较大差异。在工艺 II 中,在降低阴极电压、阴极电流的同时,通过调高源极电压来保证与工艺 II 有相同的源极电流。工艺 I 的渗金属温度为 1 200~1 240 °C,而工艺 II 的渗金属温度为 980~1 000 °C。由于渗金属温度降低,根据扩散理论,金属原子的扩散系数将降低,因而在浓度梯度作用下,金属原子的扩散通量减小,扩散速度降低。结果用工艺 I 渗金属的渗层厚度约 80 μm,而用工艺 II 渗金属的渗层厚度只有 50 μm。由于工艺 II 的阴极电流面密度有大的下降,结果导致工件、料筐温度下降;虽然工艺 I 与工艺 II 的源极电流面密度相等,但是源极的热容量与阴极相比要小的多,且源极向工件、料筐辐射热量,在工艺 II 中,必然引起源极温度大大下降,这样,工艺 II 的源极溅射量必然低于工艺 I 的源极溅射量。同时在渗金属时低的工件温度也容易在工件表面产生沉积层,而沉积层的存在会阻碍金属原子的渗入。由于上述原因,造成工艺 II 的合金含量显著偏低。本实验的最佳渗金属工艺参数为 $V_{\text{阴}} = 500 \sim 600 \text{ V}$,阴极电流面密度 $J = 1.65 \text{ mA/cm}^2$, $V_{\text{源}} = 1 100 \text{ V}$,源极电流面密度 $J = 3.42 \text{ mA/cm}^2$,渗金属温度 1 200~1 240 °C,渗金属时间 $t = 6 \text{ h}$,工作气体为工业纯 Ar,气压 $p = 40 \text{ Pa}$ 。

图 2 所示为渗金属样品的微观组织,可知渗层厚度约 80 μm。在同样渗金属工艺条件下,进行 W 和 Mo 二元共渗时,渗层厚度在 400 μm 左右^[8]。这说明 W, Mo 及 Co 三元共渗时,由于 Co 的介入,使得 W 及 Mo 的渗入速度大大降低。从照片明显可见,在渗金属层分布着细小弥散的析出物,由于工件不含碳,可以肯定这些析出物是 Fe, W, Mo 及 Co 形成的金属间化合物,且这些金属间化合物主要是 $\mu((\text{FeCo})_7(\text{WMo})_6)$ 相^[9]。在双层离子辉光渗

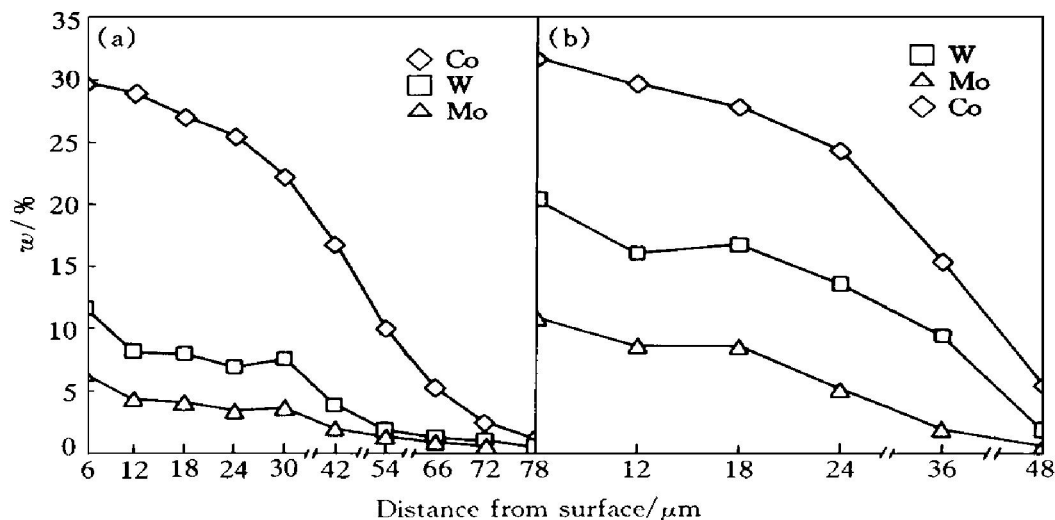


图 1 两种渗金属工艺渗金属后表层合金元素分布比较

Fig. 1 Comparison of distributions of alloy elements on surface after alloyed by two kind technologies

- (a) —Technology I : $V_{\text{cathode}} = 500 \sim 600 \text{ V}$, cathode current density $J = 1.65 \text{ mA/cm}^2$, $V_{\text{source}} = 1100 \text{ V}$, density of source pole $J = 3.42 \text{ mA/cm}^2$, temperature $\theta = 1200 \sim 1240 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 6 \text{ h}$, industrial pure Ar, $p = 40 \text{ Pa}$;
- (b) —Technology II: $V_{\text{cathode}} = 450 \sim 550 \text{ V}$, cathode current density $J = 1.03 \text{ mA/cm}^2$, $V_{\text{source}} = 1300 \text{ V}$, density of source pole $J = 3.42 \text{ mA/cm}^2$, temperature $\theta = 980 \sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 6 \text{ h}$, industrial pure Ar, $p = 40 \text{ Pa}$

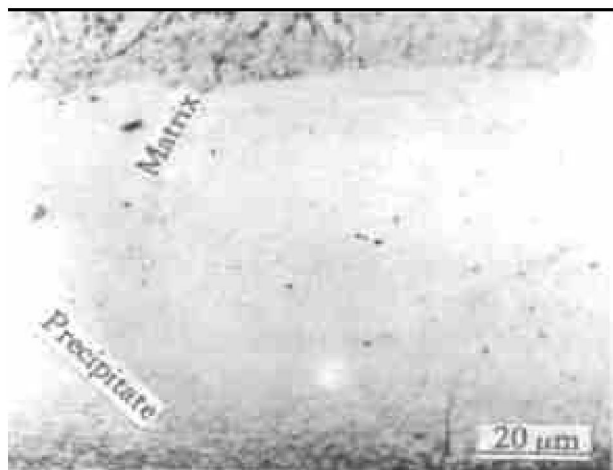


图 2 渗金属后微观组织

Fig. 2 Microstructure after surface plasma alloying

W 及 Mo 手用锯条的研究中也证明渗金属之后降温过程中的析出相主要是 $\text{Fe}_7(\text{W}\text{Mo})_6 \mu$ 相^[10]。这些金属间化合物尺寸为 $0.02 \sim 0.04 \mu\text{m}$ ，比普通冶金时效合金基体中的金属间化合物要细小得多，在退火状态下，普通时效硬化合金基体上分布的金属间化合物尺寸为 $1.0 \sim 1.5 \mu\text{m}$ ^[10]。基体中细小的金属间化合物在固溶时容易溶解，从而提高了表面时效合金的时效硬化能力，提高了合金元素的利用率。

源极成分(质量分数)为 W35%, Mo20%, Co45%; 转换为摩尔分数后为 W16%, Mo18%, Co66%。从源极溅射出来的原子气在工件表面形成具有一定浓度的 W, Mo 及 Co 三元扩散源。要使渗入后表层合金成分达到 W11Mo7Co23 的水平, 由于 Fe 是足够的, 因此, 将 W11Mo7Co23 归一化为 W, Mo 及 Co 三元系的原子浓度, 此扩散源的摩尔分数为 W11%, Mo14%, Co75%。可以看出源极与扩散源二者的摩尔比分别为 W: $16/11 = 1.43$, Mo: $18/14 = 1.28$, Co: $66/75 = 0.88$ 。在 500 eV 能量的 Ar 离子轰击下, Co 的溅射率为 1.22, Mo 的溅射率为 0.8, W 的溅射率为 0.57^[6]。可以看出, 以上二者具有高摩尔比的元素正是具有低溅射率的元素 W, 而二者具有低摩尔比的元素正是具有高溅射率的元素 Co, 这一结果是合理的。实验结果表明用所设计的源极在选定工艺下进行渗金属时, 工件表层成分基本达到高 Co 时效硬化合金的成分。从试片上、中、下各取两个试样对表层 $6 \mu\text{m}$ 范围内进行能谱分析, 结果示于图3。从图可看出,

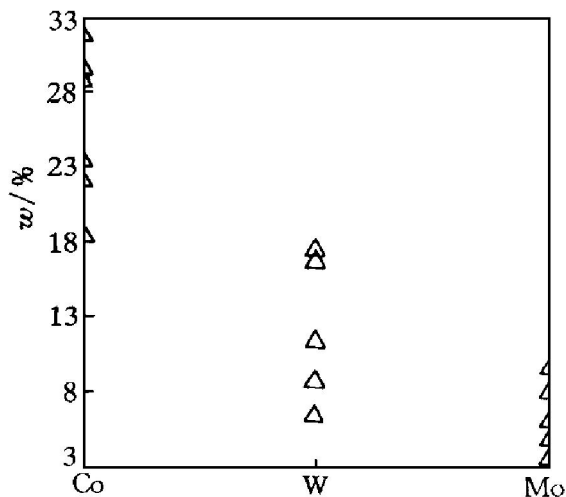


图3 表层 W, Mo, Co 的分布

Fig. 3 Distributions of W, Mo and Co on surface layer

用成分为 W35%, Mo20%, Co45% 的源极按照选定的工艺渗金属后, 试样表层成分基本达到高 Co 时效合金的水平。表面 Co 含量在 18%~30%, W 含量在 7%~17%, Mo 含量在 5%~9%。将渗金属试样进行固溶、时效处理, 结果表明, 这种时效合金具有极强的时效硬化能力。关于表面时效合金的时效硬化将在本文的后续论文(II)中介绍。

REFERENCES

- 1 Li Zhonghou(李忠厚). Mechanical Engineering Materials(机械工程材料), 1993, 17(3): 36.
- 2 Xu Zhong. US4520268, 1985.
- 3 Xu Zhong(徐重), Wang Zhenmin(王振民), Gu Fengying(古凤英) *et al.* Transactions of Metal Heat Treatment(金属热处理学报), 1982, 1: 71.
- 4 Fan Benhui(范本惠), Pan Junde(潘俊德) and Xu Zhong(徐重). Journal of Taiyuan University of Technology(太原工业大学学报), 1988, 4: 42.
- 5 Liu Xiaoping(刘小萍), Li Zhonghou(李忠厚), Su Yong'an(苏永安) *et al.* Materials Science and Technology(材料科学与工艺), 1997, 5(1): 16.
- 6 Wosen J L and Kon W. Film Processing Technology(薄膜加工工艺). Beijing: Mechanical Industry Press, 1987: 11.
- 7 Li Zhonghou(李忠厚). Materials Science and Technology(材料科学与工艺), 1998, 6(4): 83.
- 8 Li Zhonghou(李忠厚), Liu Xiaoping(刘小萍), Su Yong'an(苏永安) *et al.* Mechanical Engineering Materials(机械工程材料), 1995, 19(2): 27.
- 9 Li Zhonghou(李忠厚). Mechanical Engineering Materials(机械工程材料), 1993, 17(4): 4210.
- 10 Su Yong'an(苏永安), Wang Congzen(王从曾), Tang Bin(唐宾) *et al.* Heat Treatment of Metals(金属热处理), 1994, 6: 13.

Surface metallurgical technique of Fe-W-Mo-Co age hardened alloy (I)

Li Zhonghou, Liu Xiaoping, Gao Yuan, Su Yong'an, Xu Zhong
*Research Institute of Surface Engineering,
 Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China*

Abstract: Surface age-hardening alloy of Fe-W-Mo-Co may be formed on surface of industrial pure iron by use of double glow plasma surface alloying technique. Surface metallurgical technology of the surface alloy, structure and distribution of composition in alloying layer, and influence on change of technological parameter of thickness of alloying layer and distribution of composition were investigated. The results showed that the contents of W, Mo, Co in surface reach the content level of age-hardening alloy of W11Mo7Co23, contents of Co ranges from 18% to 30%, that of W ranges from 7% to 17% and that of Mo ranges from 5% to 9%.

Key words: age hardening; alloy; surface metallurgy

(编辑 黄劲松)