第9卷 第4期

2015年12月

文章编号:1673-9981(2015)04-0265-06

H13 钢低温离子氮化组织与性能的研究

朱振中^{1,2},彭继华¹,苏东艺²

1. 华南理工大学材料科学与工程学院,广东广州 510640;
2. 广州今泰科技股份有限公司,广东广州 510631

摘 要:采用空心阴极辅助离子渗氮设备对 H13 模具钢分别进行了纯氮气以及氮氢混合气的低温离子 渗氮,用金相显微镜(OM)、X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)及 3D 形貌仪,对样品组织与 形貌进行表征,用显微硬度计、CSM 纳米压痕仪、洛氏硬度计及球盘式摩擦磨损仪,对样品的机械性能 进行表征.研究结果表明:氢气在渗氮过程中起到很好的还原作用且能增加表面的活性点密度,渗氮后 样品表面抵抗塑性变形的能力增强并优于反应气体为纯氮气的.在 10 N 载荷下渗氮钢的磨损形式主要 为粘着磨损与氧化磨损,同时伴随着轻微的磨粒磨损,低温渗氮后模具钢的耐磨性提升了 12~14 倍. 关键词:低温离子渗氮;组织;机械性能 中图分类号:TG156.82 文献标识码:A

离子氮化能明显提高零件的硬度及耐磨性,该 技术在工业生产中已得到了广泛的应用,但传统的 离子氮化技术实施温度高、时间长,对于一些小尺寸 零件难免导致不期望的变形.因此,离子氮化技术的 发展主流是追求氮化的质量及高效率,各种新型技 术,如脉冲离子氮化、热丝离子源辅助、活性屏离子 氮化及电子回旋技术等都被引人到离子氮化中^[2]. 在这些新型离子氮化技术中,氮化温度可以降低到 300~450 ℃,甚至在高速钢基体上得到 40 μm/h 的 氮化渗层速度^[3-5].目前,低温氮化技术的相关报道 虽然较多,但系统探究模具钢低温离子氮化后组织 与性能的文献较少,这也是本文的一个主要目的.

H₂ 具有强还原能力及活化表面的能力^[6-7],被 广泛应用于离子氮化中.目前,就添加氢的效果、机 理而言不同文献报道不统一.有人认为,氢能降低表 面氮的浓度、抑制化合物层形成,特别是抑制高氮相 形成,氢氮混合气体中氢气比例减少能有效增加渗 层厚度^[8-9];但也有人认为,渗氮初期加入大量 H₂ 会促进建立高的氮势,因为 H₂ 与 N₂ 发生非弹性碰

收稿日期:2015-11-19

撞所发生的大量能量交换对 N₂ 离解产生显著作 用^[10-11].本文用空心阴极辅助离子渗氮设备在 400 ℃×2 h 的条件下,对 H13 钢进行低温低压快速渗 氮,同时研究了纯氮气以及氮氢混合气对渗氮组织 及机械性能的影响.

1 实验设备与实验方法

渗氮设备为空心阴极+多弧离子镀的真空装备 系统(图 1).其中 Ar 气在空心阴极电子枪顶端通 人,用于冷发射钽管的空心阴极放电; N₂ 从空心阴 极电子枪正下方通人,利用强直流高能电子束将其 离化; H₂ 从炉顶导入,炉壁为接地阳极,工件为 阴极.

试样基体材料为 H13 钢,其化学成分列于表 1. 将试样基体材料切割成 20 cm×10 cm×8 cm,经 1300 ℃真空气淬,在 560~600 ℃及 N₂ 保护下进行 三次回火,其洛氏硬度(HRC)为 48. 渗氮前试样需 经砂纸磨制、抛光和超声清洗等前处理,真空室抽真

作者简介:朱振中(1992~),男,湖南岳阳人,硕士研究生.



图 1 空心阴极+多弧离子镀膜真空装备系统

Fig. 1 Hollow cathode and discharge plating machine

空至 7.5×10⁻³ Pa,然后将其放入真空室先后实施 20 min 的 Ar⁺刻蚀和 2 h 的离子氮化,随炉冷却. 渗 氮工艺参数偏压 600 V,空心阴极电流 150 A,渗氮 气压 2 Pa,氮化炉内温度控制在 400 ℃.

渗氮样品的截面用 4%的硝酸酒精腐蚀,并且 进行抛光.用 Leica-DMI5000 型金相显微镜观察样 品的形貌,用 PhlipS X'pert MPD X 射线衍射仪表 征样品物相,用 Nova NanoSEM 430 型扫描电子显 微镜分析显微形貌,用 BMT Expert 3D 表面形貌分 析仪测量表面粗糙度.用 CSM 纳米压痕仪对试样 的表面硬度弹性模量进行表征,用 Wilson Wolpert 401MVA 显微维氏硬度计测量样品截面显微硬度, 用海联尔 HRM-45 型洛氏硬度计对渗氮层脆性表 面裂纹进行表征,用 SFT-2M 球盘式摩擦磨损仪对 样品的摩擦系数与磨损量进行表征.

表 1 基体材料 H13 钢的化学成分组成

	Table 1 The chemical composition of H13 steel						w/%	
基体材料	С	MO	v	Cr	Si	Mn	Р	S
H13 钢	0.4	1.0	0.85	5.15	1.0	0.4	≪0.03	≪0.03

2 结果与讨论

2.1 H13 模具钢低温离子氮化组织的研究

用 3D 形貌仪对抛光未氮化的试样及两组氮化 试样的表面粗糙度进行测定,基体、纯氮气氮化试 样及氮氢混合气氮化试样的表面粗糙度分别为 0.065,0.16 和 0.40.离子渗氮后样品的表面粗糙 度均有不同程度的提高,且纯氮气渗氮样品的表面 粗糙度明显低于添加了氢气渗氮样品的.图 2 为两 组渗氮样品的二次电子以及背散射电子微观形貌, 其中(a)和(c)为纯氮气的渗氮样品,(b)和(d)为氮 氢混合气的渗氮样品.图 3 为渗氮样品截面形貌与 XRD 图谱.

从图 2(a)图 3(a)可见,纯氮气渗氮样品的表面 覆盖了一层尺寸为几十纳米的颗粒组成的薄膜,结 合 XRD 图谱图 3(c),其为 FeO 颗粒.这是由于真 空室内或多或少存在残余氧,被高能粒子溅射出的 Fe 原子与氧的亲和性高于与氮的,因此结合沉积的 FeO 在样品的表面形成纳米薄膜.从图 2(c)和图 2 (d)可见,样品表面均有明显的不平整离子刻蚀的



图 2 纯氮气与氮氢混合气渗氮样品表面微观形貌 (a)和(b)二次电子形貌;(c)和(d)背散射形貌

Fig. 2 SEM of pure nitrogen and nitrogen hydrogen mixed gas nitriding

(a) and (b) in ETD pattern; (c) and (d) in BSE pattern

痕迹,且晶界清晰可见.这是由于受到2h高能粒子 轰击而产生的,晶界处的原子结合力比较紊乱,所

2015

以易于被刻蚀掉.从二次电子和背散射电子形貌图 像可见,样品表面存在两种"颗粒",分别称为"白色 颗粒"与"黑色颗粒".白色颗粒即为 FeO 纳米颗粒; 在背散射条件下的"黑色颗粒"实际上是微孔.从图 3 可见:经空心阴极辅助低温低压离子渗氮后的样 品组织与常规氮化^[12]的并无差异,纯氮气渗氮样品 表面无化合物层,氮氢混合渗氮样品表面由化合物 层与扩散层组成,其中化合物层主要由 ϵ -Fe₂₋₃N 和 γ' -Fe₄N 两相复合形成,扩散层则主要为含氮马氏 体与含氮 α -Fe 组成;纯氮气总渗层厚度大约为氮氢 混合气渗层的一半.





(a)pure nitrogen nitriding sample; (b) nitrogen hydrogen mixture nitriding sample; (c) and (d) XRD patterns of different nitried samples

2.2 H13 模具钢低温离子氮化机械性能的研究

渗氮层脆性等级的评定按照国标 GB/T 11354-2005 中的评级方法进行,利用维氏硬度计,试验力 为 98.07 N,缓慢加载去载荷.图 4 纯氮气及氮氢混 合气的氮化试样的洛氏压痕和国标维氏压痕形貌 图,其中(a)和(c)为纯氮气的氮化试样,(b)和(d) 为氮氢混合气的氮化试样.图 5 为氮化样品截面的 硬度梯度、载荷位移及弹性模量曲线.

从图 4(c)和(d)可见,压痕边角完整无缺,脆性 等级均为一级.尽管渗氮零件脆性等级为一级,在 很多应用场合表现出来的性能仍然会呈现出巨大 的差异,因此需通过更严格的洛氏压痕法(载荷为



- 图 4 纯氮气及氮氢混合氮化试样的洛氏压痕和国标维 氏压痕形貌图
- (a)和(b)洛氏压痕形貌;(c)和(d)国标维氏压痕形貌
- Fig. 4 Rockwell indentation and Vivtorinox indentation morphology of pure nitrogen and nitrogen and hydrogen mixed gas nitriding samples
- (a) and (b) Rockwell indentation morphology; (c) and
- (d) Vivtorinox indentation morphology

150 kg)对各组样品的渗氮层脆性及表面裂纹形貌 进行评定.从图 4(a)和(b)可看出,纯氮气渗氮的样 品表面洛氏压痕周围无明显显微裂纹,整体压痕周 围呈凸起的状态,氮氢混合气低温渗氮的样品在大 载荷作用下表面出现了放射状与环状两种裂纹.这 是由于纯氮气渗氮样品表面氮势低、渗层浅,扩散 层主要由含氮马氏体及含氮 a-Fe 组成,相对氮氢混 合气渗氮样品其抵抗塑性变形的能力也更弱一些, 这一点在图 5(a)各组样品的载荷位移曲线中也能 反映出来,纯氯气样品塑性变形程度大于氮氢混合 气的. 而氮氢混合气出现裂纹主要是由于表面有一 层几个微米的化合物层,该层化合物层由大量硬脆 的 ε-Fe₂₋₃N 与少量韧性的 γ'-Fe₄N 相组成. 图 5(a) 中硬度梯度出现此种差异主要是由于表面氮浓度 的差异造成了渗层厚度的不同,在相同深度上氦氢 混合气氮化样品的氮含量高于纯氮气氮化样品的, 因此氦氢混合气硬度梯度曲线都在纯氦气之上.

图 6 为抛光基体、20 min 离子刻蚀去除纳米氧 化层的纯氮气渗氮样品和氮氢混合气渗氮样品在 10 N 载荷下与 GCr15 对磨 45 min 的摩擦系数曲线 图. 从图 6 可见:抛光后的基体摩擦系数为 0.99,纯 氮渗氮样品及氮氢混合气渗氮样品的摩擦系数分 别为 0.96 和 0.87;所有样品的摩擦过程可分为前 期的磨合阶段及后期的摩擦系数稳定阶段,其中 H13 钢基体的摩擦系数曲线波动最大,而表面粗糙 度最大的氮氢混合气低温渗氮样品的曲线波动最 小且摩擦系数也最小.



(a)硬度梯度曲线;(b)载荷位移及弹性模量曲线







图 7 为各样品磨损量和表面硬度曲线及磨损 形貌. 从图 7(a)磨损量的情况来看,抛光基体磨损 量为 0.18 mm³,另外两组氮化试样的磨损量分别 为 0.013 和 0.015 mm³,即通过低温离子渗氮后试 样的耐磨性提升了 12~14 倍. 从图 7(b)~(d)各试 样的磨损形貌来看,基体的磨痕表面有较大块的焊 合粘着,而两组氮化试样表面虽然也有焊合粘着, 但尺寸相对来讲小了很多. 这主要是由于抛光基体 的表面粗糙度特别小,所以与磨球接触面积大,加 之摩擦过程中会产生很大的热量,而基体的硬度最



2015

图 7 各样品磨损量和表面硬度曲线及磨损形貌 (a)各样品磨损量与表面硬度曲线;(b)基体;(c)纯氮气渗 氮钢;(d)氮氢混合气渗氮钢

Fig. 7 wear volume and surface hardness curve and wear morphology of each sample

(a) wear volume and surface hardness curve ; (b) sustrate;

(c) Pure nitrogen nitriding sample;(d) nitrogen hydrogen mixture nitriding sample

低,这种摩擦热会使基体表面产生塑性变形及软化,造成与钢球产生焊合粘结的区域也就相对来说

万方数据

268

大了许多;而氮氢混合气渗氮样品虽然硬度最大, 但由于表面粗糙度最大,与磨球产生点接触的地方 也较多,所以产生了许多粘着(图 7(d)).在三组样 品摩擦磨损实验过程中可以看到磨痕前端出现了 很多红褐色的粉末,对磨痕表面进行能谱分析可知 磨痕处含氧量特别高(图 7(b)),即红褐色粉末为铁 的氧化物,即在 10 N 载荷下发生了氧化磨损,而同 时渗氮钢表面也出现细小的剥落现象,即存在轻微 的磨粒磨损.

3 结 论

(1)反应气体为纯氮气的离子渗氮受炉中微量 氧的影响很大,它会使样品表面附着一层纳米 FeO 膜层,该膜层会阻碍 N 原子的渗入. 氢气在渗氮过 程中起到很好的还原作用,能增加表面的活性点 密度.

(2)添加了氢气的渗氮,渗氮后样品表面抵抗 塑性变形的能力增强,抵抗塑性变形的能力优于反 应气体为纯氮气的.

(3)低温离子渗氮后的模具钢耐磨性提高了 12 ~14 倍

(4)在 10 N 的载荷下,渗氮钢的磨损形式主要 为粘着磨损和氧化磨损,同时还有轻微的磨粒磨损

参考文献:

[1] MOHAMMADZADEHA R, AKBARIA A, DROUET M. Microstructure and wear properties of AISI M2 tool steel on RF plasma nitriding at different N₂-H₂ gas compositions[J]. Surface & Coatings Technology, 2014, 258:566-573.

- [2] LLANES L, GODOY C, BOZZI A, et al. Ultra-low carbon (ULC) steel modified by triode plasma nitriding and PVD coating: Effects on micro-abrasive wear behavior[J]. Surf Coat Technol, 2011, 206:1796-1808.
- [3] 吴雪敏. 不锈钢空心阴极辅助离子渗氮工艺研究[D]. 大连:大连海事大学,2009.
- [4] ZAGONEL A. Nanosized precipitates in H13 tool steel low temperature plasma nitriding [J]. Surf Coat Technol,2006,201: 452-457.
- [5] TAKAYASU S, KENICHI S, SHIZUYO U, et al. Development of a hybrid coating process as an advanced surface modification for cutting tools and moulds [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 169/170:45-48.
- [6] NAGAMATSU H,ICHIKI R,YASUMATSU Y. Steel nitriding by atmospheric-pressure plasma jet using N₂/ H₂ mixture gas[J]. Surf Coat Technol, 2013, 225:26-33.
- [7] MICHEL H, CZERWIEC T, GANTOIS M, et al. Progress in the analysis of the mechanisms of ion nitriding[J]. Surf Coat Technol, 1995, 72:103-111.
- [8] MOHAMMADZADEH R, AKBARI A, DROUET M. Microstructure and wear properties of AISI M2 tool steel on RF plasma nitriding at different N₂-H₂ gas compositions[J]. Surf Coat Technol, 2014, 258; 566-573.
- [9] ALLENSTEIN A, LEPIENSKI C, BUSCHINELLI A, et al. Plasma nitriding using high H₂ content gas mixtures for a cavitation erosion resistant steel [J]. Applied Surf Sci, 2013, 277:15-24.
- [10] 田光俭. 氢在深层离子氮化早期的应用[J]. 金属加工, 2010(1):33-36.
- [11] 钟厉.纯氮离子渗氮新工艺及离子渗氮机理研究[D]. 重庆:重庆大学,2004.
- [12] KOLBE J. The formation of nitride layers in glow discharge nitriding[J]. Gemrna Ibid, 1965, 1555.

Study on the microstructure and properties of low temperature ion nitriding (LTPN) H13 steel

ZHU Zhenzhong^{1,2}, PENG Jihua¹, SU Dongyi²

School of Material science and engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;
Guangzhou Grand Tech Co. Ltd, Guangzhou 510631, China

Abstract: A new type of hollow cathode auxiliary nitriding equipment was used to do low temperature ion nitriding in our present work. The H13 steel were treated in the different atmosphere, i. e. pure nitrogen and mixed nitrogen and hydrogen gas. Optical microscope, X-ray diffraction(XRD), scanning electron

(下转第274页)

Study for the preparation of prebaked anode with additive and effects on aluminum electrolytic cell

JIANG Haitao, ZHOU Ping, TANG Changting, Tian Dongdong Nanshan aluminum Share Co. Ltd., Yantai 265713, China

Abstract: This paper introduces with aluminum additives of prebaked anodes preparation methods and industrial application tests. The results show that the additive S1 was a kind of ideal anode additive, which can effectively improve the anode performance and enhance the effect of CO_2 and Air reactivity when S1 is added to 0.6%. The results show that the anodic oxidation is obviously reduced, and the consumption of aluminum fluoride is reduced also. Residual anode thickness increased by about 3cm compared to conventional method, aluminum electrolysis production process is more stable, and the quality of raw aluminum has increased.

Key words: additive; prebaked anode; aluminium electrolysis; antioxydizing

(上接第 269 页)

microscopy (SEM),3 d profilometer were used to characterize the constituent phases and microstructure. Microhardness tester, Rockwell apparatus, CSM Nanoindentor, ball on disk friction-abrasion testing machine were used to characterize the mechanical properties. The results show that hydrogen can be effective to increase the surface active point density in the process of nitriding because of its reducibility. After nitriding, the surface resistance to plastic deformation ability is enhanced, and the surface resistance to plastic deformation ability of the compound layer is better than that without compound layer. Under 10N loading, the wear mechanism of the nitrided steel is mainly adhesive wear and oxidation wear, accompanied by a slight abrasivewear. The wear resistance of the die steel has been improved by 12-14 times after low temperature nitriding.

Key words; low temperature ion nitriding; microstructure; mechanical properties