

激光硬化和渗氮复合处理 W9Mo3Cr4V 高速钢组织与性能

赵 宪 王存山

(大连理工大学三束材料改性教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要 采用激光硬化与渗氮复合表面改性技术,对 W9Mo3Cr4V 高速钢表面进行了强化处理。利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、电子探针、显微硬度计和摩擦磨损试验机,分别对复合处理试样的相组成、微观组织、成分、显微硬度和耐磨性进行了分析。研究表明,复合处理表面改性层主要是回火马氏体、残余奥氏体、 Fe_3N 、 Cr_7C_3 、 M_2C 型碳化物所构成。由于激光硬化的晶粒细化作用,以及大量位错、孪晶、空位等微观缺陷的产生,致使氮化层的深度得到明显提高。与单一的激光硬化和渗氮工艺相比,复合处理工艺有效地提高了高速钢的硬度和耐磨性能。

关键词 激光技术;激光硬化;渗氮;W9Mo3Cr4V 高速钢;微观组织

中图分类号 TG162.21 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201239.0703008

Microstructure and Properties of W9Mo3Cr4V High Speed Steel Treated by Laser Hardening and Nitriding

Zhao Xian Wang Cunshan

(Key Laboratory for Materials Modification by Laser, Ion, and Electron Beams, Ministry of Education, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116024, China)

Abstract W9Mo3Cr4V high speed steel is treated by composite technology of laser hardening and nitriding. The microstructure and properties of the sample after the composite treatment are investigated by means of X-ray diffraction, scanning electron microscopy, electron probe micro-analyzer, Vickers hardness tester, and friction wear testing machine. The results show that the surface modification layer consists of tempered martensite, retained austenite, Fe_3N , Cr_7C_3 , and M_2C phases. Laser hardening obviously increases the depth of the nitrided layer, as a result of grain refinement, as well as production of high concentration microscopic defects. Compared to laser hardening and nitriding technologies, respectively, the composite treatment technology can effectively increase the hardness and wear resistance of the high speed steel.

Key words laser technique; laser hardening; nitriding; W9Mo3Cr4V high speed steel; microstructure

OCIS codes 160.3380; 140.3535; 160.3900

1 引 言

为改善刀具的切削效率并提高耐用度,高速钢刀具的表面强化已受到普遍重视。目前常用的表面强化技术主要有气相沉积、离子注入、渗氮、激光改性和电子束改性等^[1~5]。其中,渗氮工艺因具有工艺操作简单、成本低和易于大量生产等优点,是目前普遍采用的一种高速钢表面强化方法。但因高速钢

含碳量高,易在渗氮过程中形成脆性的 ϵ 相,从而导致刀具在使用过程中发生崩刃^[1]。为避免脆性相的形成,现多采用在较低的温度和较低的氮势下对高速钢进行渗氮处理,以获得具有单纯扩散层的渗氮组织。但这势必会降低渗氮速度,减少渗层的深度,进而直接影响到渗氮层的耐磨性和冲击韧性。激光表面改性技术是提高材料表面性能的有效手段^[6],

收稿日期: 2012-02-23; 收到修改稿日期: 2012-04-12

基金项目: 广东省教育部产学研结合项目(2009B090300408)资助课题。

作者简介: 赵 宪(1987—),女,硕士研究生,主要从事激光表面改性方面的研究。E-mail: fsy621636@126.com

导师简介: 王存山(1963—),男,博士,副教授,主要从事激光表面改性方面的研究。E-mail: laser@dlut.edu.cn

如果将激光表面改性技术与渗氮表面技术相结合,对高速钢进行复合处理,一方面,可利用激光表面改性的细化晶粒作用,形成高体积分数的界面,为氮元素的扩散提供理想的通道^[7,8];另一方面,由于激光表面改性加热和冷却速度快,将导致硬化层内形成大量位错、孪晶和空位等微观缺陷,显著加快扩散的动力学过程,降低形成氮化物的氮势门槛值,从而增加渗氮效率,并提高渗氮层分布的均匀性^[9,10]。

为此,采用激光硬化和渗氮复合表面改性技术,

表 1 W9Mo3Cr4V 高速钢的化学成分(质量分数,%)

Table 1 Chemical composition of W9Mo3Cr4V high speed steel (mass fraction, %)

C	W	Mo	Cr	V	Mn	Si	S	P	Fe
0.80	9.0	3.0	3.9	1.5	0.3	0.3	0.03	0.03	Bal.

利用 5 kW 横流 CO₂ 激光器对表面经黑化处理试样进行搭接激光硬化处理,优化工艺参数,激光功率为 2.7 kW,扫描速度为 14 mm/s,光斑直径为 4 mm,搭接量为 25%。将激光硬化试样置于 LD-50 型渗氮炉中进行真空渗氮,渗氮介质为纯氮气,加热温度为 500 °C,氮流量为 0.4 L/min,渗氮时间为 6 h。作为比较,原始态的 W9Mo3Cr4V 高速钢也在相同的工艺条件下直接进行了表面氮化处理。

采用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪、JSM-5600LV 型扫描电镜和 EPMA-1600 型电子探针对表面改性试样的物相、成分和微观结构进行分析;利用 DMH-2LS 型显微硬度计测试样品的显微硬度,载荷为 0.245 N,加载时间为 15 s,沿表面改性层的横截面由表及里每隔 0.10 mm 测试 3 次,取其算术平均值;摩擦磨损试验是在 CETR UMT-2 磨损试验机上进行,采用球盘往复磨损方式,上试样为直径为 5 mm 的刚玉球,下试样为表面改性试样。上试样所加法向载荷为 5 N,往复滑移距离为 3 mm,滑动速度为 2 mm/s,磨损时间为 30 min。

3 试验结果与分析

3.1 激光硬化层显微组织

图 1 所示为激光硬化前后样品表面的 X 射线衍射图谱(XRD)。由图 1 可知,未经激光硬化的原始淬回火态组织主要由回火马氏体、残余奥氏体、M₆C、Cr₇C₃ 和 M₂C 相组成。而经激光硬化的表面组织则主要由马氏体、残余奥氏体和 M₂C 相构成,其衍射图谱中未发现与 M₆C 和 Cr₇C₃ 碳化物相对应的衍射峰。这表明在激光硬化快速加热条件下,原始组织中碳化物发生了溶解现象。

图 2 所示为激光硬化层横截面组织形貌。由

对 W9Mo3Cr4V 高速钢进行了表面处理,并对其微观组织、成分分布、硬度和耐磨性能进行了系统分析。

2 试验材料和方法

选取尺寸为 15 mm × 15 mm × 12 mm 的 W9Mo3Cr4V 高速钢为试验材料,原始组织为淬回火态,其具体化学成分如表 1 所示。

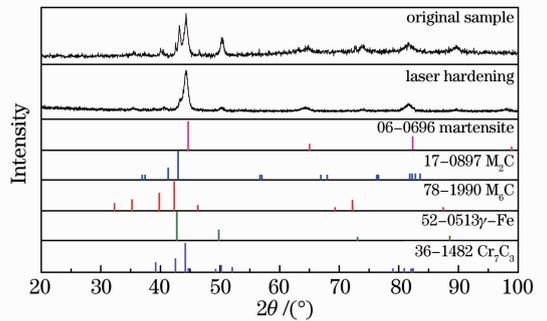


图 1 激光硬化前后样品表面的 X 射线衍射图谱
Fig. 1 XRD patterns of sample surfaces before and after laser hardening

图 2 可知,硬化层表面组织呈现出典型的树枝晶形貌特征,并在枝晶间分布着一些 M₂C 型碳化物和残余奥氏体组织[图 2(a)]。由于 W9Mo3Cr4V 为高合金,导热较慢,在高能激光作用下易使材料表面发生瞬间熔化。根据铁-钨-铬-碳系统的伪二元状态图,激光表面熔凝层开始凝固时,首先析出树枝状的 δ 铁素体,温度继续降低时将发生三相包晶反应 L + δ → γ,形成奥氏体组织。由于四相包晶反应 L + δ → γ + 碳化物是在一个很窄的温度范围内,通过原子在 λ 相中扩散进行的,过程进行的速度很慢,因而在快的凝固速率下这一反应受到抑制。在凝固后期,枝晶间剩余的液相在冷却过程中发生共晶反应 L → λ + M₂C,生成莱氏体。在凝固后固态冷却过程中,包晶转变产物奥氏体将进一步发生马氏体相变,而枝晶间的奥氏体因富含 W、Mo、Cr 和 V 等合金元素,稳定性高、马氏体转变的起始温度(即 Ms 点)低,未能转变成马氏体而被保留至室温,因此枝晶间为残余奥氏体和 M₂C 型碳化物,且随着距表面距离的增加。由于温度梯度的增加,冷却速度的降低,树枝晶的尺寸有所增大[图 2(b)];位于激光熔凝层之

下的固态相变区,由于原始组织中大量难以溶解碳化物的存在,能有效阻碍奥氏体晶粒的长大,快速冷却后形成细晶粒的马氏体和残余奥氏体组织,并在其晶界分布有未溶碳化物颗粒[图 2(c)];在过渡区,因其加热相当于 A_{c1} (加热时珠光体向奥氏体转

变的临界温度)以下较高的温度,淬回火态的原始组织将发生高温回火转变,形成回火索氏体和碳化物复合组织,并因受温度梯度的影响,其组织随着层深的增加逐渐向回火屈氏体+碳化物、回火马氏体+残余奥氏体+碳化物的原始组织过渡[图 2(d)]。

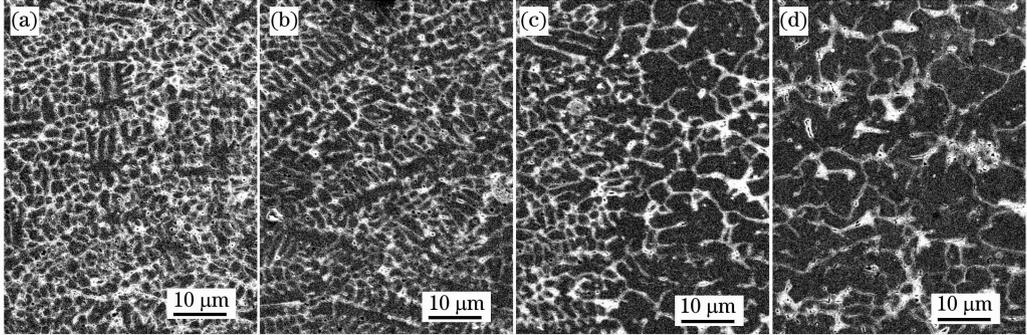


图 2 激光硬化层横截面组织形貌。(a)表面;(b)亚表面;(c)过渡区;(d)基体

Fig. 2 Cross-section morphology of laser hardening layer. (a) Surface; (b) subsurface; (c) transition region; (d) substrate

3.2 渗氮层和激光硬化+渗氮复合处理层显微组织与成分分布

图 3 所示为渗氮层和激光硬化+渗氮复合处理层的 X 射线衍射图谱。由图 3 可知,渗氮层组织主要是由回火马氏体、残余奥氏体、 Fe_3N 、 M_6C 、 Cr_7C_3 和 M_2C 相所组成。而复合处理层未发现与 M_6C 碳化物相对应衍射峰,且 Cr_7C_3 和 M_2C 型碳化物衍射峰强度较单纯渗氮层有所减弱,这种相组成及含量的变化主要与激光硬化过程中碳化物的溶解和奥氏体过饱和程度有关。

于渗氮层表面,在扫描电镜下无法辨认[图 4(a)];随着层深的增加,由于冷却速度的降低和保温时间的增加,致使组织中碳化物数量开始增加,并使晶界处的碳化物颗粒发生聚集并长大[图 4(b)]。对于复合处理层,因渗氮前组织的不同,致使其组织形貌较前者发生了明显变化。在激光硬化过程中,位于试样表面的奥氏体中溶入大量的碳和合金元素,有效降低了 M_s 点,而残余奥氏体数量则随之升高,热稳定性降低。在随后的渗氮过程中,除了在试样表面形成的高度弥散的 Fe_3N ,以及保留原始稳定的 M_2C 型碳化物外,部分残余奥氏体产生了“二次淬火”现象,转变成二次马氏体。而一次马氏体将发生分解,形成回火马氏体,并从中析出 Cr_7C_3 碳化物[图 4(c)];随着层深的增加,由于激光硬化时溶入奥氏体中的碳和合金元素数量的减少而导致 M_s 点的升高,降低了残余奥氏体的数量降低,增加了其热稳定性,致使后续渗氮过程中形成了在深色回火马氏体晶界处分布的网状碳化物和少量的残余奥氏体,并在受激光硬化时温度梯度的影响下,晶粒尺寸有所增加[图 4(d)];而对于激光硬化过渡区和基体,因后续渗氮温度低于原始经历的回火温度,组织在渗氮过程中并未发生明显改变。

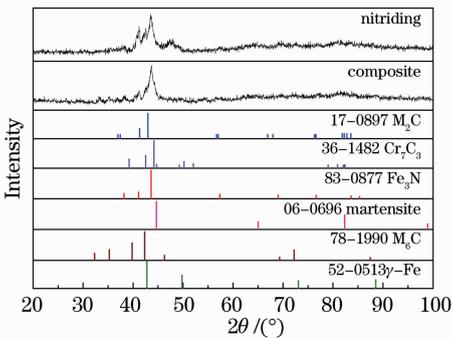


图 3 渗氮与激光硬化和渗氮复合处理样品表面的 X 射线衍射图谱

Fig. 3 XRD of sample surface obtained by nitriding and composite technology of laser hardening and nitriding

图 4 所示为渗氮层和激光硬化+渗氮复合处理层的横截面组织形貌。渗氮层组织形貌特征是在等轴状回火马氏体和残余奥氏体基体及晶界处弥散分布着少量的碳化物颗粒,由于 Fe_3N 高度弥散地分布

图 5 所示为复合处理试样氮和铁元素沿层深方向的分布曲线。作为比较,单纯渗氮试样的氮和铁元素沿层深方向的分布曲线也列在该图中。可见,两种工艺条件下铁元素沿层深方向的分布类似,都呈现出均匀的分佈态势,但氮元素的分布却明显不同。单

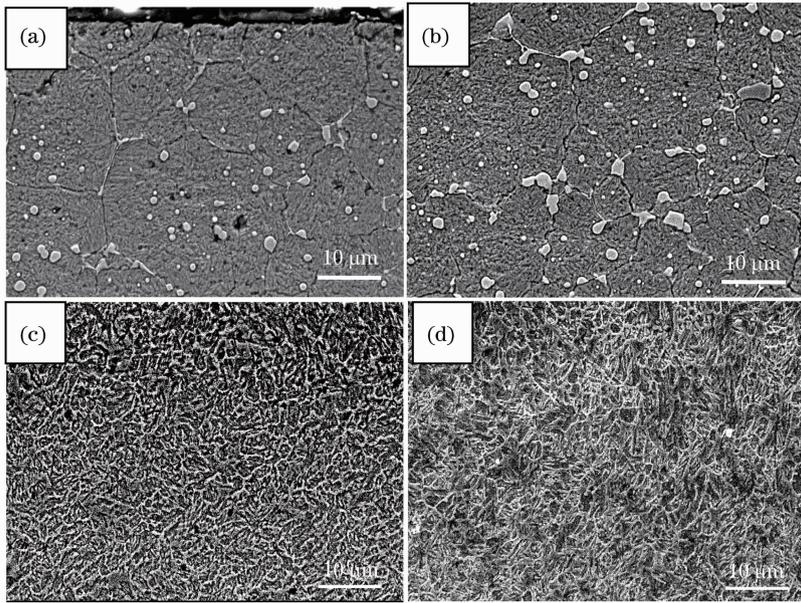


图 4 渗氮层和激光硬化+渗氮复合处理层横截面组织形貌。(a)渗氮层表面;(b)渗氮层亚表面;(c)复合处理层表面;(d)复合处理层亚表面

Fig. 4 Cross-section morphology of sample treated by nitriding and composite technology of laser hardening+nitriding. (a) Nitrided layer surface; (b) nitrided layer subsurface; (c) layer surface of composite treatment; (d) layer subsurface of composite treatment

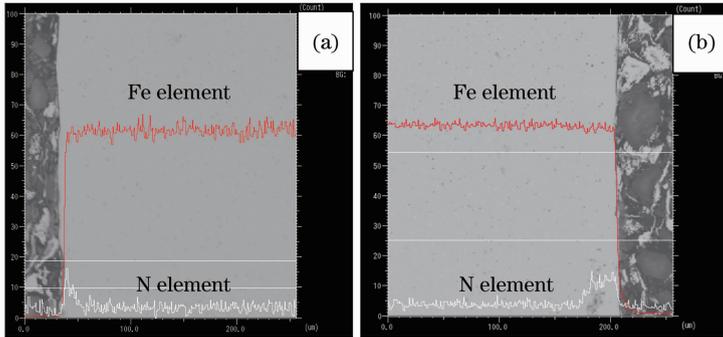


图 5 氮和铁元素沿层深方向分布曲线。(a)渗氮试样;(b)复合处理试样

Fig. 5 Distribution curves of N and Fe elements along the depth of modification layers.

(a) Nitriding sample; (b) composite treatment sample

纯渗氮层中的氮元素呈现出明显的半高斯分布特征,其最高含量位于试样自由表面处,渗氮层深约为 0.0418 mm[图 5(a)];而复合处理样品中的氮元素则呈现出台阶状分布特征,氮元素分布十分均匀,且渗氮层深度较前者有明显增加[约为 0.0526 mm][图 5(b)]。激光硬化这种增强扩散的作用主要是以下两方面综合作用的结果:1) 激光硬化有明显细化晶粒的作用,晶间高体积分数晶面的形成,可使氮原子沿晶界扩散到更远的距离,形成较深的氮浓度梯度;2) 由于激光硬化加热和冷却速度快,使硬化层内形成了大量位错、孪晶、空位等微观缺陷。而微观缺陷处点阵畸变较大,原子处于较高能量状态,易于跳跃,故各种缺陷处的扩散激活能均比晶内扩散

激活能小,从而显著加快扩散的动力学过程,使形成氮化物的氮势阈值降低。

3.3 显微硬度

图 6 所示为三种不同工艺条件下表面改性层显微硬度沿层深的分布曲线。由图 6 可知,三种不同工艺条件下表面改性层显微硬度皆随层深的增加而逐渐降低。但导致这种变化的原因却有所不同。对于激光硬化试样,由于硬化层表面直接与激光相互作用,所受温度最高,作用时间最长,大量碳和合金元素溶于奥氏体,在快速冷却过程中碳和合金元素来不及析出,使马氏体固溶度增加,且因表面区具有最高的冷却速率,晶粒尺寸相对较细。受这些因素综合影响,样品表面具有最高的硬度值。随着层深

的增加,由于碳和合金元素溶于奥氏体数量的减少,导致马氏体固溶度的降低以及晶粒尺寸的增大,致使硬度随之逐渐降低。而在过渡区,因在激光硬化过程中发生了高温回火转变,因此存在一个硬度低于基体硬度的凹谷;对于激光硬化+渗氮复合表面处理试样,由于样品表面氮化物和多种碳化物的存在,以及残余奥氏体产生的“二次淬火”现象,致使其具有最高的硬度。随着层深的增加,由于氮化物的消失,残余奥氏体热稳定的增加,以及晶粒尺寸的增大,致使硬度值逐渐降低。而对于先前的激光硬化过渡区,因后续渗氮温度低于原始经历的回火温度,组织在渗氮过程中没有发生明显改变,同样在该区存在一个硬度低于基体硬度的凹谷;对于单纯的渗氮试样,由于氮化物的增强作用,而使试样表面具有最高的硬度值。由于在渗氮冷却过程中,由表及里冷却速度逐渐降低,回火马氏体过饱和程度下降,硬度也随之降低,且在达到一定的层深时,由于冷却速度变化趋于缓和,硬度变化也随之变得平稳。正是由于上述微观组织的差别,致使激光硬化+氮化复合表面处理试样具有最高的表面硬度,其次为单纯渗氮试样,而单纯激光硬化试样表面硬度最低。

3.4 摩擦磨损性能

在干滑动摩擦磨损过程中,由于激光硬化+渗氮复合处理层和单纯渗氮层表面高度弥散氮化物和多种碳化物的存在,表面改性层可发生塑性流变的微突体数目减少,削弱了与摩擦副之间的粘着倾向,从而使这两种表面改性层具有良好的减磨性能,二者在稳定磨损阶段平均摩擦系数分别 0.5119 和 0.5231,而单纯激光硬化层的摩擦系数为 0.6552。

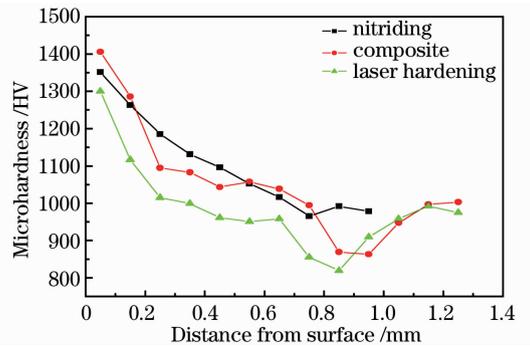


图 6 三种不同工艺条件下表面改性层显微硬度沿层深的分布曲线

Fig. 6 Microhardness curves of the cross-section of the modification layers obtained at three kinds of techniques

在扫描电镜下对磨损表面做进一步观察发现,三种表面改性层磨损表面皆呈现出表征磨粒磨损特征的犁沟,且在磨痕的边缘聚合分布着因犁削而产生的游离磨屑碎片(图 7)。由于高度弥散氮化物、多种碳化物的增强作用和对磨屑的钝化作用,以及残余奥氏体产生的“二次淬火”,大大提升了激光硬化+渗氮复合处理层的抗磨粒磨损能力,其磨损表面的犁沟窄而浅,磨损体积为 $1.2174 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$;单纯的渗氮层尽管其表面亦分布有高度弥散的氮化物,但因受氮化层较浅这一主要因素的影响,磨损表面犁沟开始变宽变深,耐磨性(磨损体积为 $2.3252 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$)较复合处理样品有所降低;单纯激光硬化层因其强化主要机制为马氏体固溶强化和细晶强化,抗磨粒显微切削作用相对较弱,其磨损表面的犁沟进一步变宽变深,耐磨性(磨损体积为 $2.4413 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$)在三种表面改性层之中为最低。

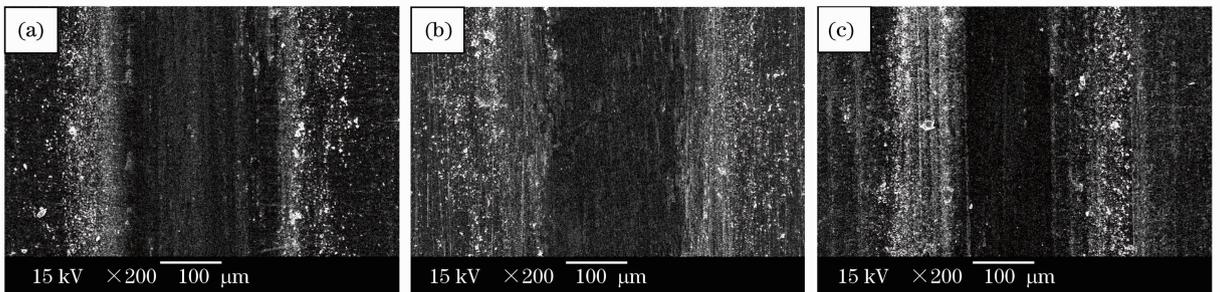


图 7 不同工艺下改性层的磨损表面形貌。(a)激光硬化;(b)渗氮;(c)激光硬化+渗氮

Fig. 7 Worn morphologies of the modification layers obtained at three kinds of technologies, respectively.

(a) Laser hardening; (b) nitriding; (c) laser hardening+nitriding

4 结 论

1) 按照组织差异,激光硬化层大致可分为硬化区、过渡区和基体三个亚层区,其中硬化区主要由马

氏体、残余奥氏体和 M_2C 型碳化物构成。而过渡区则由回火索氏体和碳化物组成,且随着层深的增加,其组织逐渐向回火屈氏体+碳化物、马氏体+残余

奥氏体+碳化物的原始组织过渡；

2) 激光硬化和渗氮复合处理的试样表面主要由回火马氏体、残余奥氏体、 Fe_3N 、 Cr_7C_3 和 M_2C 型碳化物构成。由于激光硬化的晶粒细化作用,以及大量微观缺陷的产生,致使渗氮层的层深得到明显提高,氮化物的分布也更加均匀；

3) 与单纯的激光硬化和渗氮工艺相比较,复合处理工艺可以有效地提高高速钢的硬度和耐磨性能。

参 考 文 献

- 1 Zheng Liyun, Xiong Weihao, Xiao Jianhua *et al.*. Research status of the surface treatment in tool materials [J]. *Heat Treatment of Metals*, 2005, **30**(6): 31~35
郑立允, 熊惟皓, 肖建华等. 刀具材料表面处理的研究现状[J]. 金属热处理, 2005, **30**(6): 31~35
- 2 Yu Linhua, Yin Qiuju, Lin Dongling. Application and development of surface hardening technology in the die[J]. *Heat Treatment Technology and Equipment*, 2009, **30**(2): 5~8
于琳华, 殷秋菊, 林东玲. 表面强化技术在模具中的应用与发展[J]. 热处理技术与装备, 2009, **30**(2): 5~8
- 3 Yun Teng. Process and mechanism of ion-nitriding under the atmosphere of N_2 and $\text{N}_2\text{-NH}_3$ [D]. Chongqing: Chongqing University, 2002. 1~7
云 腾. 纯氮、氮-氨离子渗氮工艺和机理研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2002. 1~7
- 4 A. A. Peligrad, E. Zhou, D. Morton *et al.*. Transient temperature behaviour and dynamic process models in laser

- surface melting of clay tiles [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003, **150**(1): 15~23
- 5 Zhao Tiejun, Tian Xiaomei, Gao Bo *et al.*. Research development of electron beam surface treatment[J]. *Materials Review*, 2009, **23**(3): 89~91
赵铁钧, 田小梅, 高 波等. 电子束表面处理的研究进展[J]. 材料导报, 2009, **23**(3): 89~91
- 6 Zhong Minlin, Liu Wenjin. Lead areas and hot topics on global laser materials processing research[J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(11): 1653~1659
钟敏霖, 刘文今. 国际激光材料加工研究的主导领域与热点[J]. 中国激光, 2008, **35**(11): 1653~1659
- 7 Bei Duohui, Lv Jian, Gu Jianfeng *et al.*. Effects of surface nanocrystallization pre-treatment on gas nitriding behavior of mild steel[J]. *Transactions of Metal Heat Treatment*, 2002, **23**(1): 19~24
卑多慧, 吕 坚, 顾剑锋等. 表面纳米化预处理对低碳钢气体渗氮行为的影响[J]. 材料热处理学报, 2002, **23**(1): 19~24
- 8 Xi Shoumou, Zhang Jianguo, Sun Xiaoyan *et al.*. Laser quenching+nitriding compound treatment of 38CrMoAlA steels [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(6): 761~764
席守谋, 张建国, 孙晓燕等. 38CrMoAlA 钢激光淬火+氮化复合处理[J]. 中国激光, 2004, **31**(6): 761~764
- 9 Hu Gengxiang, Cai Xun, Rong Yonghua. Fundamentals of Materials Science[M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2006. 147~152
胡庚祥, 蔡 珣, 戎咏华. 材料科学基础[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2006. 147~152
- 10 Cheng Yiyuan, Wang Yong, Han Bin *et al.*. Microstructure and properties of 35CrMoA steel in laser quenching-nitriding [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(1): 250~255
程义远, 王 勇, 韩 彬等. 35CrMoA 钢激光淬火-渗氮复合处理微观组织与性能[J]. 中国激光, 2010, **37**(1): 250~255

栏目编辑: 宋梅梅