

文章编号:1671-6833(2003)01-0073-03

4Cr13 不锈钢渗硼工艺及渗层组织研究

杨凯军, 王西科, 朱世杰

(郑州大学材料工程学院, 河南 郑州 450002)

摘 要: 采用添加稀土化合物及优化工艺参数的方法解决了 4Cr13 不锈钢渗硼问题. 通过正交试验法获得 4Cr13 钢渗硼工艺为: 温度 920 ℃, 时间 8h, 最佳稀土加入量为 0.5%(质量分数). 借助于金相显微镜、X 射线衍射仪及显微硬度计, 观察和分析了加稀土前后渗层的组织、表面和次表面的相结构以及渗层的显微硬度分布. 结果表明: 加稀土元素后, 渗层厚度提高, 硼化物的组织形态及致密度明显改善, 表面获得以 Fe₂B、(Fe, Cr)₂B 为主的组织, 渗层脆性降低.

关键词: 4Cr13 不锈钢; 渗硼; 稀土

中图分类号: TG 156.87 **文献标识码:** A

0 引言

4Cr13 为马氏体不锈钢, 具有良好的耐腐蚀性和耐磨性, 常被用于制作各种工业阀门. 生产实践发现: 阀门经常因磨损而过早失效, 影响生产线正常运行. 如何提高阀门的寿命成为人们研究重点. 渗硼作为一种化学热处理工艺, 其渗层具有高的硬度、良好的耐磨性和红硬性以及高的抗腐蚀性, 广泛用于各种中、低碳钢制的耐磨耐蚀件热处理. 若能将不锈钢进行渗硼处理, 在保持高的耐蚀性同时, 能大幅度提高耐磨性, 进而提高阀门寿命. 据文献 [1] 介绍, 不锈钢因含有合金元素较多, 渗层薄、脆性大、易剥落, 不适宜渗硼处理. 因此研究出适合 4Cr13 不锈钢的渗硼剂及工艺参数, 改善脆性, 增加渗层厚度, 就成为解决此课题的关键. 为此我们在渗剂中添加稀土化合物, 优化渗硼工艺参数, 成功解决了此难题.

1 试验材料、设备及方法

试验材料为 4Cr13 钢, 试样尺寸为 Φ30 mm×5 mm; 渗剂由供硼剂、活化剂和填充剂组成, 分别为碳化硼、氟硼酸钾、碳化硅和尿素等.

试验设备: 加热炉为 SX2-12-10 箱式电阻炉; Leitz MM6 金相显微镜、NEOPHOTO-1 卧式金相显微镜; HX-1 型显微硬度计; 相组成分析采用

Philips PW1710 型 X 射线衍射仪 (XRD).

试验方法: 选取加热温度、保温时间及稀土加入量三因素进行正交试验, 试验工艺如图 1 所示. 将获得的最佳工艺参数及稀土加入量对 4Cr13 钢进行渗硼处理, 用金相显微镜、X 射线衍射仪观察渗硼层组织形态及表面、次表面相结构, 进而分析加稀土后渗层组织和性能改善的机理.

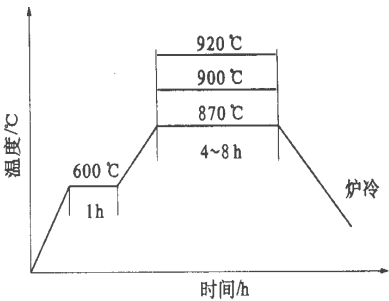


图 1 4Cr13 渗硼工艺
Fig. 1 Boronizing process of 4Cr13

2 试验结果及分析

2.1 渗硼工艺参数及稀土加入量的优化

在优化的渗硼剂基础上添加稀土氯化物, 选择加热温度、保温时间和稀土加入量为因素, 每个因素选三个水平, 如表 1 所示. 以渗层厚度为标准, 分析试验结果, 寻找合适的工艺参数及稀土加入量. 表 2 为正交试验方案及结果.

表 1 因素水平表

Tab .1 The factors and level

水平	温度/℃	时间/h	稀土量/%
1	870	4	0.5
2	900	6	1.0
3	920	8	1.5

表 2 L_{(3)³} 正交试验方案及结果

Tab .2 L_{(3)³} the schedule and results of the orthogonal tests

试验号	因 素			硼化物层厚度/ μm
	温度	时间	稀土	
1	1	1	1	60.06
2	1	2	2	46.86
3	1	3	3	58.74
4	2	1	2	59.40
5	2	2	3	77.88
6	2	3	1	91.74
7	3	1	3	68.64
8	3	2	1	94.38
9	3	3	2	112.20
M_j	55.22	62.70	82.06	
$M_{\bar{j}}$	76.34	73.04	72.82	
$M_{\bar{j}}$	91.74	87.56	68.42	
R_j	36.52	24.68	13.64	

以实际水平为横坐标,以平均层深为纵坐标作直观图,如图 2 所示.

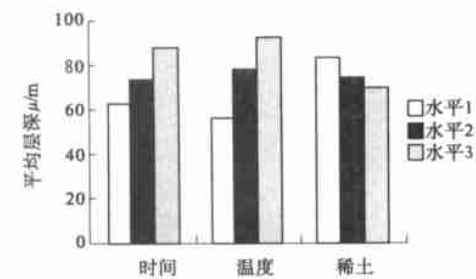


图 2 各因素影响直观图

Fig .2 The simple figure of the factors influenced

由图 2 及表 2 可知:温度对渗层厚度影响最大.随着温度升高,层深迅速增加.就提高渗层厚度而言,温度越高越好.但试验中发现,随着温度的提高,硼化物表面疏松越严重,考虑到 4Cr 13 钢导热性差及后续淬火要求,渗硼温度选取 920 ℃ 为宜.保温时间对渗层厚度影响仅次于温度.随着时间的延长,渗层厚度增加,一般而言,保温时间选为 8h 为宜.

稀土加入量的影响.微量稀土对渗硼有催渗作用,能够增加层深,但过量将导致渗层减薄.因此稀土加入量必须适当.为更准确的确定稀土加入量,在其它条件不变情况下,我们选择如表 3 所示稀土加入量进行渗硼.结果表明:稀土加入量为 0.5%(质量分数)时,效果最好.

表 3 稀土加入量对层深的影响

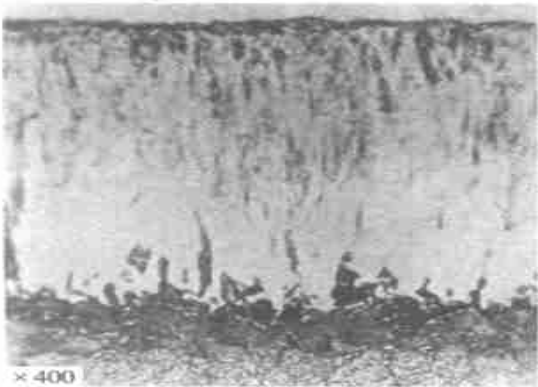
Tab .3 Effects of RE on depth of boronizing layer

试验号	稀土量/%	层深/ μm
1	0.00	96.00
2	0.25	99.00
3	0.50	101.64
4	0.75	94.38

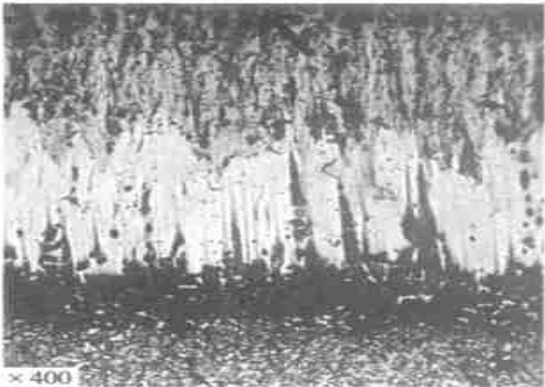
由以上试验可见 4Cr 13 不锈钢最佳工艺参数及稀土量为:温度 920 ℃;时间 8h;稀土量 0.5%.

2.2 金相组织分析

图 3 为 4Cr 13 钢渗硼层显微组织.渗层由白亮层和过渡区组成.白亮层为硼化物层,主要由 Fe₂B、FeB、(Fe,G)B 相组成.(Fe,G)B 相的出现是由于钢中合金元素含量较多,在渗硼过程中,部分 G 原子取代 Fe 原子形成 (Fe,G)B 相^[3].这在 X 射线衍射试验中也得到证实.过渡区主要为 G 的碳化物,Fe₃(B,C) 和 Fe₄N 相等的化合物区域,这些相的存在强化了过渡区,提高了次表层对硼化物层的支撑作用^[3].



(a) 加稀土



(b) 不加稀土

图 3 4Cr 13 钢渗硼层显微组织

Fig .3 Microstructures of boronizing layer of 4Cr 13 steel

比较图 3(a) 与(b) 可知, 加稀土渗层硼化物较致密, 稍呈梳齿状楔入基体, 表面有轻微疏松. 这是因为稀土元素促进 Fe₂B 相柱状晶的形核和长大^[9]. 不加稀土的渗层严重疏松, 形成以 FeB 相为主的组织^[3]. 这表明稀土元素的加入改善不锈钢渗硼层组织形态及疏松度, 细化组织.

由图 3(b) 可见, 不加稀土渗硼层有微裂纹出现, 裂纹平行于表面, 表明渗层脆性大^[3]; 加稀土渗硼层未发现有裂纹. 由此可见, 稀土元素加入降低不锈钢渗硼层脆性.

2.3 X 射线相分析

图 4(a), (b), (c), (d) 为 4Cr13 不锈钢渗硼后表面及剥层 X 射线衍射图, 其中图 4(a), (c) 为加稀土样; (b), (d) 为未加稀土衍射图. 由图可知: 4Cr13 不锈钢渗硼后表层由 Fe₂B、FeB、(Fe, Gr)₂B 相组成, 加稀土后 (Fe, Gr)₂B 相相对多些, 且出现 CeOF、LaO₂ 相, 这可能是稀土 Ce、La 在表层微量渗入^[9]. 表层及剥层均有 Fe₄N 相出现, 这是由于渗剂中含有尿素, 在渗硼过程中 N 原子同时渗入. 剥层中未发现有 (Fe, Gr)₂B 相, 加稀土样中出现 Fe₃(CB) 相, 这是因为部分固溶的 B 原子取代渗碳体中 C 原子, 形成含硼渗碳体.

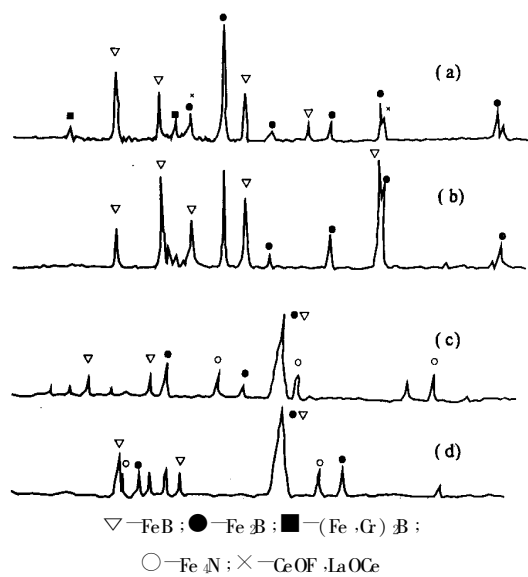


图 4 4Cr13 钢渗硼层表面及次表面 X 射线衍射图
Fig. 4 XRD patterns of Boronized layer of 4Cr13 steel

2.4 显微硬度分析

图 5 为 4Cr13 不锈钢加稀土渗硼层显微硬度沿层深分布曲线, 试验载荷为 1.96 N. 由图可见, 表层硬度不是最高, 这是因为表面有轻微疏松. 随着层深增加硬度随之上升, 在次表层有一峰值, 此处组织致密, 主要为 Fe₂B 及 FeB 相. 随后硬度开始下降. 由于过渡区富集大量 Gr、B、C、N 等元素

化合物, 使硬度梯度平缓, 渗层与基体结合更加牢固. 同时, 试验中测出的最高硬度为 1764 HV_{0.2}, 比较两种硼化物的硬度值可知, 渗层中 Fe₂B 相较多, 脆性 FeB 相较少, 这说明渗层脆性得到改善.

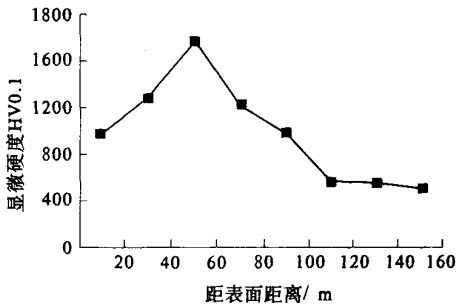


图 5 4Cr13 钢加稀土渗硼层显微硬度分布曲线
Fig. 5 Profile of micro hardness of 4Cr13 steel boronizing layer

由以上试验可以看出, 稀土元素用于 4Cr13 不锈钢渗硼中能明显改善渗层脆性, 提高渗层厚度, 使硼化物成梳齿状楔入基体, 过渡层含有 Gr、B、C、N 等元素的化合物, 有力支撑硼化物层, 使渗层硬度梯度变缓. 表面形成以 Fe₂B、(Fe, Gr)₂B 为主的组织, 降低脆性. 我们认为, 稀土元素促使渗剂分解, 活化工件表面, 并且吸附一部分硼原子加速向基体扩散, 使硼原子不易在表面堆积, 抑制 FeB 相形成及长大^[9]. 稀土元素的加入, 促进 Fe₂B 相形核率, 提高硼原子沿着齿尖向基体扩散, 增加硼化物致密度, 不易产生疏松^[7]. 同时有微量稀土元素渗入表层, 起到微合金化作用. 这些都有利于改善渗层的脆性, 提高渗硼速度.

3 结论

- (1) 采用正交试验法优化 4Cr13 不锈钢渗硼工艺及稀土加入量, 最佳工艺参数为: 920 ℃ × 8 h; 稀土加入量为 0.5% (质量分数).
- (2) 4Cr13 不锈钢渗硼后表面由 Fe₂B、(Fe, Gr)₂B 及 FeB 相组成, 加稀土的硼化物有齿状形态, 组织致密, 过渡区形成 Fe₃(CB)、Fe₄N 相及 Gr 的碳化物, 渗层硬度梯度平缓.
- (3) 稀土元素的加入明显改善渗硼层组织形态及脆性, 试验表明 4Cr13 不锈钢是可以渗硼处理.

参考文献:

[1] 周子年, 顾宗涛. 不锈钢镀铁渗硼[J]. 金属热处理, 1986, (5): 35~39.
[2] 钟华仁. 钢的稀土化学热处理[M]. 北京: 国防工业出版社, 1998. 120~125.

Application of Chemical Desulfuring Technology to Groundwater of Mined out Area in Coal Mine

WANG Zhi -rong¹, LI Tie -qiang²

(1. College of Environmental & Hydraulic Engineering , Zhengzhou University , Zhengzhou 450002,China ; 2. Institute of Coal Sciences of Henan Province , Zhengzhou 450002,China)

Abstract : The coal mines of Henan province are surely abundant water mining areas in China . The problem of the waste groundwater is much serious too . Through synthetical analyses of the water chemical characteristics , water chemical environment and the water chemical origin of acid groundwater this paper proposes the principle of chemical sulfer erasing technique which can process mine acid water and the compound coagulant applying method . Some corresponding technology parameters are discussed . The weight ratio of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ is about 1 : 1.3~1:1.5. Quick lime quantity put in must diminish 50 mg /L when the temperature is increased by 10℃ and diminish 25 mg /L when pH value is increased by one unit . The processing of mine water with the method of chemical sulfer erasing technique is practicable .

Key words : acid waste water ; disposal of waste water ; chemical technology ; synthetical utilization

(上接第 75 页)

- [3] 吴鲁周,杨 弟.渗硼层的观察与分析[J] .金属热处理,1987,(2) :9~13.
- [4] 冯承明,许 斌,华 丽.渗硼过程的稀土催渗与共渗研究进展[J] .金属热处理,1995,(6) :3~4.
- [5] 吴宝善,谢泽嘉,何 力.固体渗硼层中孔洞成因的探讨[J] .金属热处理学报,1985,(2) :20~29.
- [6] 吴宝善.关于金属硼化物几个问题的探讨[J] .金属热处理学报,1986,(1) :21~24.
- [7] 蒋百灵,雷廷权.渗硼层的形成和生长机制及其动力学过程分析[J] .金属热处理,1991,(4) :17~19.

Study on Microstructure of Boronizing Layer and Boronizing Process Parameters of $4\text{Cr}13$ Stainless Steel

YANG Kai -jun , WANG Xi -ke , ZHU Shi -jie

(College of Materials Engineering ,Zhengzhou University ,Zhengzhou 450002,China)

Abstract : This paper solves the boronizing problem of $4\text{Cr}13$ stainless steel by adding RE compound and optimizing the process parameters .It is concluded that optimization process parameters are $920\text{ }^{\circ}\text{C} \times 8\text{ h}$ and value of RE is 0.5%wt by the orthogonal tests .The microstructure and phases of the surface and sub surface and micro hardness of boronizing layer are analysed and observed by means of the optical microscope , x ray and micro hardness tester .The results show that after adding RE the depth of boronizing layer increases and the morphology ,microstructure and brittleness of boride are improved greatly the main phases on the surface of boronizing layer are $\text{Fe}_2\text{B} \cdot (\text{Fe} ,\text{Cr})_2\text{B}$.

Key words : $4\text{Cr}13$ stainless steel ; boronizing ; RE