# 稀土元素对 38CrMoAl 钢离子渗氮工艺的影响

## 宋娜, 强巍, 杨小宁, 郭秀乔

(中国航发西安动力控制科技有限公司,西安 710077)

摘要:目的 缩短 38CrMoAl 钢离子渗氮工艺周期。方法 在离子渗氮过程中,添加稀土金属镧(La)及稀土 镧铈合金(La-Ce)。通过显微硬度仪、光学金相显微镜、扫描电镜及能谱分析仪对于离子氮化层的表面硬 度、脆性、微观显微组织、稀土元素含量进行检测分析,并和常规离子渗氮工艺进行对比研究。结果 在离 子渗氮工艺过程中,添加稀土金属镧(La)及镧铈合金(La-Ce)后,氮化层表面硬度提高约130~200 HV, 渗氮速度提高了15%~30%,氮化周期显著缩短。稀土催渗离子渗氮层的脆性均为 I 级,比常规离子渗氮更 优异。同时,稀土元素的渗入细化了晶粒,使得渗层氮化物组织致密、呈弥散分布,优化了氮化层的相结 构组成。结论 稀土元素的加入可以有效提高渗氮层的表面硬度和脆性等级,改善了氮化层性能。同时缩短 了离子渗氮工艺周期。

关键词: 38CrMoAl 钢; 化学热处理; 稀土催渗; 离子渗氮; DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2019.09.013 中图分类号: TG156.82 文献标识码: A 文章编号: 1672-9242(2019)09-0074-05

#### Effects of Rare Earth Elements on Ionic Nitriding Process for 38CrMoAl Steel

SONG Na, QIANG Wei, YANG Xiao-ning, GUO Xiu-qiao (AECC Xi'an Engine Control Technology Co., Ltd, Xi'an 710077, China)

**ABSTRACT: Objective** To shorten the ionic nitriding process cycle of 38CrMoAl steel. **Methods** In the process of ion nitriding, the rare-earth metal Lanthanum and the rare-earth La-Ce alloy was added to ion nitriding furnace. Then the surface hardness, brittleness, microstructure, of the rare earth elements of the ion nitriding layer was detected and analyzed by microhardness instrument, optical metallographic microscope, scanning electron microscope and energy spectrum analyzer, and it wasthen compared with the conventional ion nitriding process. **Results** The ion nitriding process catalyzed by rare earth (La and La-Ce) can could not only increase the surface hardness of the ion nitriding layer by 130~–200 HV, but also increase the nitriding speed by 15%~%-30%, and shorten the ionic nitriding process cycle was shortened significantly. The brittleness of the rare earth nitriding layer is was grade I grade, which is was better than that of the conventional nitriding layer. In addition, the infiltration of rare earth element can refine the grain structure , making make the nitriding layer. **Conclusion** The addition of rare earth elements can effectively improve the surface hardness and brittleness of the ion nitriding layer, improve the performance of the ion nitriding layer, and shorten the ionic nitriding process cycle of 38CrMoAl steel.

KEY WORDS: 38CrMoAl steel; chemical heat treatment; rare earth carburizing; ion nitriding

%

38CrMoAl 钢具有良好的淬透性,是应用最普遍 的渗氮钢。广泛应用于制造高耐磨性、高强度且尺寸 精确的氮化零件,或者受冲击不大而耐磨性高的渗氮 零件。如齿轮、斜盘、衬套、凸轮等各种耐磨件。 38CrMoAl 钢离子渗氮时,存在渗氮速度慢、氮化周 期长、氮化层薄目脆性大等缺点。离子渗氮由渗剂的 分解、活性氮原子的吸附和界面反应、氮原子向金属 基体中扩散三个连续的过程组成<sup>[1]</sup>。由此可知,要实 现更快渗速、更深渗层、更高硬度以改善产品性能的 渗氮目的,必须加快每个子过程的进行。

稀土催渗方法具有提高渗氮速度、渗氮效率、表 面硬度和缩短工艺周期,与常规离子渗氮相比较,加 稀土离子渗氮层的硬度梯度比较平缓等一系列优点。 韩宝军将稀土金属重熔到 38CrMoAl 钢中,研究了不 同稀土添加量对气体渗氮层性能的影响<sup>[2]</sup>。陈方生等 研究了稀土对于氮化层微观结构和耐磨性、耐热疲劳 性能的影响<sup>[3]</sup>。关于稀土金属对离子渗氮工艺周期、 氮化层组织和性能的影响以及氮化层中稀土元素的 渗入量等的研究报道较少,需要做进一步的研究。因 此,文中采用在离子渗氮过程中加入稀土金属进行催 渗的工艺方法,对典型的渗氮钢(38CrMoAl钢)进 行新工艺和常规离子渗氮的处理,研究稀土金属催渗 离子氮化工艺对氮化层硬度、渗层厚度、组织结构和 脆性的影响,并分析了其影响机理。

试验材料为工业用普通 38CrMoAl 钢,试样为

 $\phi$ 40 mm×30 mm 的圆柱体。离子氮化前试样需预先 进行调质处理,具体工艺为:淬火温度为(940±10)℃, 淬火介质为油,回火温度为 (560±10) ℃。调质处理 后获得组织为回火索氏体,硬度为 33~35HRC。

1)常规离子渗氮工艺:温度为 520 ℃,分别保 温 20、23、26 h,采用氨气作渗氮气源,氨流量为  $0.5 \text{ m}^3/\text{h}_{\odot}$ 

2)稀土金属镧催渗离子渗氮工艺:将一定量的 稀土金属镧吊挂在离子氮化炉内的阴极盘上,温度为 520 ℃,保温时间为 20 h,采用氨气作渗氮气源,氨 流量为 0.5 m<sup>3</sup>/h。

3)稀土镧铈合金催渗离子氮化工艺:将一定量 的稀土镧铈合金吊挂在离子氮化炉内的阴极盘上,温 度为 520 ℃,保温时间为 20 h,采用氨气作渗氮气源, 氨流量为 0.5 m<sup>3</sup>/h;

采用的稀土催渗剂为金属镧(La)及镧铈合金 (La-Ce),其成分见表 1、表 2。

#### 1.2 方法

为了保证基体良好的表面质量,渗氮前对试样进 行机械抛光,用酒精清洗,吹干后放置于离子渗氮设 备中。本实验采用 LDMC-50 型离子氮化炉,渗氮气 源为氨气。

试样经过离子渗氮后,用4%的硝酸酒精溶液腐 蚀金相试样。利用 Leica DMI 3000M 金相显微镜、 FM-7 型显微硬度仪观察显微组织形貌,测量表面硬 度、渗层厚度、渗层脆性。采用 QVQnta 600 扫描电 子显微镜及能谱分析仪对稀土催渗离子氮化试样进 行能谱分析。

表 1 稀土金属镧的主要化学成分								%
稀土 RE	金属镧相对纯度 La/RE	稀土	非稀土杂质					
		杂质	Fe	Mg	Mo	Si	Al	С
>99.25	>99.5	< 0.24	< 0.12	< 0.010	< 0.020	< 0.018	< 0.025	< 0.043

**経+全屋錮的主亜化学成分** 

|--|

		·PC = 10P =					/	Ì		
稀土总量	稀土成分					非稀土杂质	非稀土杂质			
TRE	La/TRE	Ce/TRE	Pr/TRE	Nd/TRE	Fe	Si	Р			
>99	32.40	67.43	0.15	< 0.03	0.53	< 0.01	< 0.01			

#### 结果分析和讨论 2

试验

1.1 材料和工艺

1

#### 2.1 渗层厚度和表面硬度

经过常规离子渗氮和稀土金属镧离子渗氮、稀土 镧铈合金离子渗氮三种工艺处理后,试件的渗层厚度 和表面硬度见表 3。为了提高测量的准确性和试验结 果的再现性,每个试样测量3次,最终取平均值。

由表3可见,在氮化温度和保温时间相同的情况 下,添加稀土离子渗氮,不仅渗速加快,渗层厚度显 著增加,而且表面硬度明显提高。常规离子渗氮 20 h 获得的渗氮层厚度为 0.35 mm, 而添加金属镧(La) 时,获得的渗氮层厚度达到 0.48 mm,添加镧铈合金 (La-Ce)时获得的渗氮层厚度达到 0.42 mm,表面 硬度提高约为130~200HV。

38CrMoAl 钢添加稀土金属镧铈合金离子氮化 20 h

后,渗层深度达到 0.42 mm,常规离子氮化处理 23 h 才能达到相同的渗层厚度,缩短了氮化周期,渗氮速 度提高了 15%。38CrMoAl钢添加稀土金属镧离子氮 化 20 h 后,渗层深度达到 0.48 mm,普通离子氮化处 理要 26 h 才能达到,氮化周期缩短,渗氮速度提高 了 30%以上。

表面硬度(测 渗层厚度(测 氮化 工艺 量误差±3%) 量误差±3%) 时间/h /HV<sub>0.5</sub> /mm 常规离子渗氮1 20 950 0.35 常规离子渗氮2 23 960 0.42 常规离子渗氮3 26 957 0.48 稀土金属镧离 20 1095 0.48 子渗氮 稀土镧铈合金 20 1145 0.42 离子渗氮

表 3 渗氮层表面硬度和厚度

不同离子渗氮工艺的 38CrMoAl 钢在 520 ℃时渗 氮 20 h 后,渗层硬度梯度分布曲线如图 1 所示。用 显微硬度计测量处理后试样渗氮层横断面的显微硬 度,载荷砝码为 500 g,加载时间 10 s,从距离表面 0.1 mm 处开始测量读数,测量间距为 0.1 mm,一直 测到硬度变化趋于平缓为止。以试样表面至比基体硬 度值高 50HV<sub>0.5</sub>处的垂直距离为有效渗氮层厚度。



图 1 38CrMoAl钢不同的离子渗氮工艺硬度曲线



的试样进行了渗氮层显微组织观样渗氮层的显微组织现样渗氮层的显微组织照片如图20

100 µm

a 常规等离子渗氮

c 稀土镧铈合金离子渗氮

图 2 38CrMoAl钢不同渗氮层的显微组织

从图 2 可以看出,采用常规离子氮化工艺处理后, 试样容易产生脉状氮化物或网状氮化物组织。这些氮 化物会沿晶界积累,使得氮化层脆性增加。稀土渗氮 (金属镧、镧铈合金)过程中,由于稀土元素的渗入, 增大了基体缺陷密度,引起点阵畸变,细化晶粒,使 得渗层氮化物组织致密,呈弥散分布状态,避免了氮

从图 1 可以看出, 渗氮层硬度随着距表面距离的 增加而逐渐减小。添加金属镧、镧铈合金后,离子氮 化层的表面硬度曲线值均高于常规离子渗氮工艺。添 加稀土镧铈合金后,氮化层表面硬度达到最大值,为 1145HV。添加稀土金属镧后,氮化层的最高硬度可 达到 1095 HV,且整个渗层到基体的显微硬度曲线过 渡更加平缓。主要是由于添加稀土渗氮后,存在着弥 散强化和固溶强化作用。同时稀土元素的渗入,导致 相界周围晶格严重畸变、位错增加,产生晶界强化 作用。

#### 2.2 脆性

渗氮层的脆性级别按照压痕边缘的碎裂程度来表示 (共分为5级)。压痕边角完整无缺的渗层脆性小, 这意味着渗层与基体结合紧密、强度高。在使用过程 中,受到高接触应力的作用时,不容易被压碎、剥落。 根据 GB/T 11354—2005,对常规离子渗氮的试样和 添加稀土离子渗氮的试样进行了表面脆性测试,检测 结果见表4。

表 4 渗氮层脆性检测结果

工艺	脆性(5 kg)
常规离子渗氮	I 级—II 级
稀土金属镧离子渗氮	I 级
稀土镧铈合金离子渗氮	I 级

由表4数据可看出,稀土催渗离子渗氮层的脆性 均为1级,比常规离子渗氮更优异。表明添加稀土催 渗后,虽然渗层厚度显著增加了,但渗氮层的脆性并 没有增加,仍具有良好的力学性能。

#### 2.3 显微组织

根据 GB/T 11354—2005,对常规离子渗氮和添加稀土离子渗氮的试样进行了渗氮层显微组织观察。 38CrMoAl 钢各试样渗氮层的显微组织照片如图 2 所示。 化物沿晶界的偏聚以及脉状组织或网状氮化物的产生,不会引起应力集中。同时由于晶界强化作用,使得氮化层不但表面硬度高,而且脆性小,保持为 I 级<sup>[4-5]</sup>,还提高了渗氮速度和氮化层性能。

#### 2.4 扫描电子显微镜与能谱分析

对于 38CrMoAl 钢的稀土金属镧离子渗氮试样进 行能谱分析,见图 3 与表 5。结合图 3 和表 5 可得, 渗层中含有质量分数为 2.53%的稀土元素 La,说明稀 土元素 La 扩散到 38CrMoAl 钢渗氮层中。



400 μm 图 3 38CrMoAl 钢稀土催渗离子渗氮扫描电镜

表 5 38CrMoAI 钢稀土催渗离子渗氮的能谱分析结果

					/0
谱图	Si	Cr	Fe	Br	La
谱图 1	1.58	3.91	91.18	0.81	2.53
平均	1.58	3.91	91.18	0.81	2.53
标准 偏差	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
最大	1.58	3.91	91.18	0.81	2.53
最小	1.58	3.91	91.18	0.81	2.53

稀土元素具有很高的化学活性,特别是镧、镧铈 稀土元素极易与氧、硫、氮、氢作用,形成化合物, 增加离子轰击效应,使钢件试样表层一定厚度的范围 内,空位、位错、堆积层等晶体缺陷密度增加。稀土 元素原子半径远大于铁、铬等元素,为原子半径较小 的间隙原子提供了通道,加速了N原子的扩散。

稀土 La 渗入 38CrMoAl 钢的表面,会产生晶格畸 变和位错,大量氮原子在畸变区的聚集使得氮浓度增加,促进了氮原子的快速扩散<sup>[6-7]</sup>,从而提高渗氮速度。 同时稀土元素容易吸附氮原子,会在较短时间内使得表 面离子渗氮层中具有高的氮含量,从而建立起由表层到 心部、晶界与晶内的浓度梯度,促进氮原子向里扩散。 稀土 La 原子在由表层到心部扩散的同时,还通过空位、 位错等晶体缺陷由晶界向晶内部分进行扩散,使得晶体内 部含有微量稀土 La,因此,能够在渗层中检测到稀土元素。

#### 2.5 机理分析

通过对实验数据的整理和分析,表明稀土元素对

38CrMoAl 钢离子渗氮工艺具有显著的催渗作用,稀 土催渗离子渗氮速度快,可在较短的时间内获得较厚 的渗氮层。稀土元素对化学热处理过程的催渗作用主 要体现在加速渗剂的气相活化、促进活性原子的吸附 和界面反应、提高被渗元素的扩散速度三个方面<sup>[8-10]</sup>, 其具体的影响机理可总结如下。

1)稀土镧、铈元素能够破坏气、液、固态渗剂的化学键,促使高分子链键的断裂,加速活性原子
 N 的生成。起到促进渗氮介质分解,加速气相活化的作用,

2)稀土镧、铈元素吸附于金属工件表面后,显 著降低了系统能量。一部分稀土以活性稀土原子的形 式为稀土本身渗入钢件表层提供源泉;另一部分稀土 将夺取金属表面坚固的氧化膜中的氧,破坏氧化膜, 起到清除表面污染物的作用,有利于活性被渗原子 (N原子)吸附于工件表面,加快了金属表面的吸附 过程。

3)稀土元素在扩散中的作用:当吸附于金属工 件表面活性极强的稀土镧、铈元素达到一定浓度时, 由于晶界的能量较高,稀土原子将优先沿着晶界、位 错等晶体缺陷处渗入金属中。由于稀土原子与铁原子 的尺寸差别大,大尺寸稀土原子的渗入导致基体晶格 产生严重畸变,并与渗入 N 原子的晶体缺陷发生力 学、静电及化学交互作用,提高了被渗 N 原子的浓 度,加速了被渗原子向表层的扩散。大尺寸稀土原子 的渗入,使得金属工件表层一定厚度的范围内位错、 空位、堆积层等晶格缺陷增加,因而为原子半径较小 的间隙原子提供了通道,促进了活性 N 原子的快速 扩散,提高了渗氮速度<sup>[11-12]</sup>。另一方面,适量稀土元 素的渗入改变了 N 原子的扩散机制,提高了氮原子 的扩散系数和渗入系数,加快了 N 原子的扩散,最 终提高了渗氮速度。

### 3 结论

0/\_

1)在 38CrMoAl 钢离子渗氮过程中,使用稀土 催渗的方法可以提高渗氮速度 15%~30%。同时渗氮 层厚度明显增加,大幅度缩短了离子渗氮工艺周期, 有效降低了生产成本,产生节能减排的效果。

2)在38CrMoAl钢离子渗氮过程中,添加稀土金属后,其氮化层表面硬度比常规渗氮高130~200 HV, 且均大于1000HV,渗氮层的脆性保持在I级。

3)稀土元素的加入,使 38CrMoAl 钢渗氮层的 晶粒得到细化,组织更加致密,使得渗氮层的相组成 更加稳定,从而改善了其性能。

4)将该稀土催渗离子渗氮工艺技术在航空燃油 附件产品上进行了验证和应用,通过检测分析发现, 处理的零件全部合格,与原常规离子渗氮工艺相比, 保温时间显著减少,提高了生产效率。

#### 参考文献:

- 吴凯,刘国权,王蕾,等. 2Cr13 不锈钢的稀土催渗循环 离子渗氮工艺研究[J]. 材料热处理学报,2008,29(2): 131-134.
- [2] 韩宝军. 稀土含量对 38CrMoAl 钢的渗氮层性能的影响 [J]. 表面技术, 2009, 38(6): 5-9.
- [3] 陈方生, 王成国, 刘玉先, 等. 稀土对 38CrMoAl 钢离子 渗氮层结构和性能的影响[J]. 钢铁, 2000, 35(8): 48-55.
- [4] 钟华仁. 钢的稀土化学热处理[M]. 北京: 国防工业出版 社, 1998.
- [5] 阎牧夫, SUN Y, BELL T, 等. La 在脉冲离子渗氮表层中的扩散及其对氮分布和相结构的影响[J]. 金属学报, 2000, 36(5): 488-491.
- [6] 陈方生, 王成国, 元永新, 等. 稀土在离子渗氮中的氧

化对催渗效果的影响[J]. 热加工工艺, 2000, 26(3): 17-19.

- [7] 阎牧夫, 刘志儒, 朱法义. 稀土化学热处理进展[J]. 金 属热处理, 2003, 28(3): 21-27.
- [8] 王伯昕, 张国良, 刘成友. 稀土渗氮机理浅析[J]. 热处 理技术与装备, 2013, 34(6): 64-68.
- [9] 程先华,谢超英. 稀土元素在钢的化学热处理中作用 机理研究[J]. 中国稀土学报, 1994, 12(4): 336-339.
- [10] 张乐,张津,任青松,等.钢的稀土氮碳共渗技术研究 进展[J].2016,30(10):19-25.
- [11] 刘志儒, 闫牧夫, 罗群, 等. 稀土与碳氮原子共渗及其
  微合金化创新理论[J]. 材料热处理学报, 2011, 32(7):
  121-129.
- [12] 程先华, 谢超英, 陆明炯. 稀土元素在化学热处理中的应用[J]. 上海金属, 1993, 15(3): 58-61.