



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105714236 A

(43) 申请公布日 2016. 06. 29

(21) 申请号 201410733703. 5

(22) 申请日 2014. 12. 05

(71) 申请人 四川凌峰航空液压机械有限公司

地址 618300 四川省德阳市广汉市广东路东
二段 1 号

(72) 发明人 郑雄 刘文栋 王敏

(74) 专利代理机构 成飞（集团）公司专利中心

51121

代理人 郭纯武 魏池阳

(51) Int. Cl.

C23C 8/22(2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

真空脉冲渗碳马氏体不锈钢的方法

(57) 摘要

本发明公开一种真空脉冲渗碳马氏体不锈钢方法，将马氏体不锈钢制品置于真空炉，在乙炔气氛中于 970℃～1000℃温度范围内进行真空脉冲渗碳；用真空炉进行脉冲渗碳时，先抽真空度到 10²Pa～12²Pa 的真空状态下，渗碳制件保持十分钟，使之真空活化，去除渗碳制件表层钝化膜层；继之将渗碳处理温度设定为 950℃～990℃，渗碳压力为 2000Pa～2200Pa，乙炔气压为 0.05MPa～0.08MPa，氩气气压为 0.02MPa～0.05MPa，进行脉冲渗碳第一阶段，最后进行脉冲渗碳第二阶段，渗碳结束出炉空冷。然后再用渗后热处理的方法细化晶粒，减轻或消除部份网状碳化物，使碳化物级别合格。本发明解决了马氏体不锈钢渗碳钝化膜难以去除，以及渗碳效率低的问题。



1. 一种真空脉冲渗碳马氏体不锈钢方法,其特征在于包括如下步骤:将马氏体不锈钢制品置于真空炉,在乙炔气氛中于970℃~1000℃温度范围内进行真空脉冲渗碳;用真空炉进行脉冲渗碳时,先抽真空度到 10^{-2} Pa~ 12^{-2} Pa的真空状态下,渗碳制件保持十分钟,使之真空活化,去除渗碳制件表层钝化膜层;继之将渗碳处理温度设定为950℃~990℃,渗碳压力为2000Pa~2200Pa,乙炔气压为0.05MPa~0.08MPa,氩气气压为0.02MPa~0.05MPa,进行脉冲渗碳第一阶段,以渗碳阶段400秒~450秒,扩散900秒~1000秒,抽真空300秒~330秒为一个完整渗碳脉冲,其中的渗碳阶段和扩散阶段,在通入渗碳气体乙炔的同时,通入气压为0.02MPa~0.05MPa的氩气进行分压,至少循环14个脉冲;最后进行脉冲渗碳第二阶段,以渗碳阶段210秒~250秒,扩散阶段900秒~1000秒,抽真空300秒~330秒为一个完整渗碳脉冲,其中的渗碳阶段和扩散阶段,在通入渗碳气体乙炔的同时,通入气压为0.02MPa~0.05MPa的氩气进行分压,至少循环3个脉冲,渗碳时间总计7小时~8小时,渗碳结束,出炉空冷,然后再用渗后热处理的方法细化晶粒,减轻或消除部份网状碳化物,使碳化物级别合格。

2. 根据权利要求书1所述的真空脉冲渗碳马氏体不锈钢方法,其特征在于:真空脉冲渗碳反应式为: $C_2H_2 \rightarrow 2(C) + H_2 \uparrow$ 。

3. 根据权利要求书1所述的真空脉冲渗碳马氏体不锈钢方法,其特征在于:渗碳后的热处理步骤:正火,温度 980 ± 10 ℃真空正火,保温时间按25~30分钟+2~3分钟/每mm条件厚度基础保温时间至少为25分钟,附加保温时间2分钟,厚度为10mm,则保温时间为 $25 + (2 \times 10) = 45$ 分钟],氩气冷却,零件在加热过程中真空度保持在25Pa以上。

4. 根据权利要求书3所述的真空脉冲渗碳马氏体不锈钢方法,其特征在于:正火后高温回火,温度为670~690℃,时间为3~4小时,并随炉降温到500±20℃出炉空冷。

5. 根据权利要求书4所述的真空脉冲渗碳马氏体不锈钢方法,其特征在于:高温回火后淬火,温度 950 ± 10 ℃真空淬火,油冷,零件在加热过程中真空度保持在25Pa以上。

6. 根据权利要求书5所述的真空脉冲渗碳马氏体不锈钢方法,其特征在于:淬火后冷处理,温度 -60 ± 5 ℃,时间2小时,空冷60~90分钟。

7. 根据权利要求书1所述的真空脉冲渗碳马氏体不锈钢方法,其特征在于:冷处理后低温回火,温度170~250℃,时间3小时,空冷。

8. 根据权利要求书1所述的真空脉冲渗碳马氏体不锈钢方法,其特征在于:热处理后马氏体不锈钢制品采用钝化方法进行钝化,将马氏体不锈钢制品零件置于钝化溶液中钝化,在钝化液中钝化时间至少5分钟,使渗碳层次表面硬度保持稳定,硬度稳定在HRC55以上。

9. 根据权利要求书8所述的真空脉冲渗碳马氏体不锈钢方法,其特征在于:所述钝化液含有20%~25%(体积比)硝酸,3%~4%(重量比)重铬酸钠。

10. 根据权利要求书1所述的真空脉冲渗碳马氏体不锈钢方法,其特征在于:所述马氏体不锈钢制品是铬含量10%~19%重量,同时还含Ni、W、Mo、V的马氏体不锈钢。

真空脉冲渗碳马氏体不锈钢的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及机械制造领域被广泛应用于金属体表面渗碳方法,具体说,是一种马氏体不锈钢真空脉冲渗碳方法及其制品,以及该制品渗碳后的热处理方法。

背景技术

[0002] 目前,奥氏体不锈钢及奥氏体 - 铁素体不锈钢渗碳工艺已有很多报道,如中国专利申请号 :97101054. 4 公开的《奥氏体金属的渗碳方法及由此制得的奥氏体金属制品》、申请号 :89104102. 8《低碳高铬钢高浓度渗碳方法》等。奥氏体不锈钢因其具有良好的耐蚀性能、焊接性能和冷加工性能而广泛应用于石油、化工、海洋、食品和医疗机械等领域。然而,奥氏体不锈钢的硬度偏低 (200 ~ 250HV), 耐磨性能和抗刮擦性能较差, 严重影响了不锈钢机械零部件的使用寿命, 限制了在生产中的广泛应用。为了改善奥氏体, 在不锈钢制品表面渗碳, 使其硬化, 既保持制品的耐蚀性, 又改善制品的耐磨性。奥氏体不锈钢在渗碳过程中析出铬的碳化物会降低其原有的耐蚀性能。奥氏体不锈钢处理可以在传统的离子氮化炉内进行, 但奥氏体不锈钢技术对渗碳温度及炉内温度均匀性要求很高, 而目前国内外工业生产上用的离子热处理炉的炉体结构仍然采用上世纪 70 年代的双层水冷式结构, 工作时冷却水在夹层中流动以冷却炉体。由于热的工件和冷的炉壁之间存在很大的温差, 使炉内空间径向温度梯度很大, 造成径向工件温度很不均匀。此外, 因冷却炉体要消耗大量的水资源, 而且冷却水会不断地带走大量的热量, 造成能源浪费。目前奥氏体不锈钢渗碳通常利用低温离子渗碳技术对不同类型的奥氏体不锈钢进行了渗碳处理来提高产品材料的使用温度、耐磨性能和疲劳性能。低温离子渗碳技术可以在不降低奥氏体不锈钢耐蚀性能的前提下对其进行表面硬化处理, 提高不锈钢表面的硬度和耐磨性能。奥氏体不锈钢工艺要求工件各处温度一致。奥氏体不锈钢低温离子渗碳技术对温度均匀性要求较高, 设备中炉内工件温度均匀性不易控制, 对形状复杂、要求渗层均匀、变形小的工件, 难于进行有效处理。奥氏体不锈钢表面渗碳硬化处理是在相对较低的温度下进行的 ($\leq 550^{\circ}\text{C}$)。因此在上述的离子热处理设备中很难达到奥氏体不锈钢技术的工艺要求。而现有市场上的热处理设备不能够满足其工艺要求。不锈钢外表层有一层由 Fe_3O_4 和 Cr_2O_3 组成的钝化膜层, 性质稳定, 不易去除, 对渗碳气体有很强的抵抗作用。如果不不锈钢表面有一层钝化膜不去除或去除不完全, 容易出现无法渗碳不锈钢。由于钝化膜而不易进行渗碳和渗碳温度过高的或者渗层不均匀的现象。而有关类似于马氏体组织的不锈钢称马氏体不锈钢。目前马氏体不锈钢真空渗碳工艺报道比较少。马氏体不锈钢 典型的马氏体不锈钢钢号有 1Cr134Cr13 和 9Cr18 等。马氏体不锈钢正火后与淬火后的组织为马氏体;半马氏体型不锈钢正火后的组织为马氏体 + 铁素体, 淬火后的组织视其成分与淬火温度而定, 可以是马氏体, 也可以是马氏体 + 奥氏体。它们都可以通过热处理强化。马氏体不锈钢在淬火、回火后具有良好的强度、塑性、韧性及耐蚀性, 低碳马氏体不锈钢还具有较好的焊接性。Cr13 型马氏体不锈钢价格低廉, 故而在腐蚀性较弱的介质中 (如水蒸气), 具又要求高的力学性能的条件下得到了广泛的应用。马氏体不锈钢的淬火加热温度对淬火后钢的硬度影响很大, 一般来说

随加热温度的升高硬度增加。淬火时，淬火加热温度升到临界点以上，使碳化物固溶到奥氏体中。在升温使碳化物固溶时，碳扩散速度较慢，为得到均匀的奥氏体组织，加热温度一般要比临界温度（850～900℃）高50℃以上，而且回火必须有一定的保温时间，以便使碳化物充分、均匀地溶解。但是加热保温时间过长、加热温度过高，会使马氏体组织不均匀，残留奥氏体组织增多。残留奥氏体在加工和使用时，会发生马氏体相变，从而造成工件的尺寸发生变化。碳含量越高，残留奥氏体量越多。马氏体不锈钢是热裂纹敏感性钢种，在低温时热导率低，快速加热易产生裂纹，马氏体不锈钢在高温加热时，表面易脱碳。马氏体不锈钢在高温奥氏体温度保温和高温淬火后，因钢内存在内应力大和脆化等问题，需要及时进行回火。碳含量高的马氏体不锈钢比碳含量低的马氏体不锈钢对回火脆性更敏感，冷加工成形性、焊接性更差。渗碳淬火处理，要求是表面马氏体不能超过三级，残奥量<20%，执行标准为JB6141。马氏体不锈钢渗碳淬火后马氏体粗大，金相表面目测可见鱼鳞状。一般的渗碳淬火条件下，不会导致马氏体粗大。但在进行深层渗碳时，由于在较高渗碳温度下持续时间长，也会导致晶粒急剧长大，导致淬火后马氏体组织粗大。马氏体不锈钢渗碳时渗碳层中碳化物网状结构极难控制合格，1Cr11Ni2W2MoVA合金元素较多，渗碳时极易形成粗大的网状碳化物，与渗碳结构钢相比，其网状碳化物要严重得多，而且网状通过后续热处理不易消除，要想达到合格的渗碳层组织，渗碳难度极大。

[0003] 一般真空渗碳时，渗碳气体压力较大时，渗碳剂分解速率过快，制件表面渗层均匀性好，但易出现炭黑。渗碳气体流量较大时，渗碳速度较快，但易产生炭黑且渗碳层易出现网状碳化物。

发明内容

[0004] 本发明的目的是针对现有技术存在的不足之处，提供一种不会导致马氏体粗大，表面易脱碳，具有渗碳速度快、不产生焦油，分解效率较高、碳化物形态较好、渗层均匀，能够提高马氏体不锈钢渗碳制件的耐磨性能和疲劳性能，延长使用寿命，并能显著提高马氏体不锈钢表面硬度的真空脉冲渗碳马氏体不锈钢方法。以解决马氏体不锈钢渗碳钝化膜难以去除，以及渗碳效率低的问题。

[0005] 本发明的上述目的可以通过以下技术方案来达到，一种真空脉冲渗碳马氏体不锈钢方法，其特征在于包括如下步骤：将马氏体不锈钢制品置于真空炉，在乙炔气氛中于970℃～1000℃温度范围内进行真空脉冲渗碳；用真空炉进行脉冲渗碳时，先抽真空气度到 $10^2\text{Pa} \sim 12^2\text{Pa}$ 的真空状态下，渗碳制件保持十分钟，使之真空活化，去除渗碳制件表层钝化膜层；继之将渗碳处理温度设定为950℃～990℃，渗碳压力为2000Pa～2200Pa，乙炔气压为0.05MPa～0.08MPa，氩气气压为0.02MPa～0.05MPa，进行脉冲渗碳第一阶段，以渗碳阶段400秒～450秒，扩散900秒～1000秒，抽真空300秒～330秒为一个完整渗碳脉冲，其中的渗碳阶段和扩散阶段，在通入渗碳气体乙炔的同时，通入气压为0.02MPa～0.05MPa的氩气进行分压，至少循环14个脉冲；最后进行脉冲渗碳第二阶段，以渗碳阶段210秒～250秒，扩散阶段900秒～1000秒，抽真空300秒～330秒为一个完整渗碳脉冲，其中的渗碳阶段和扩散阶段，在通入渗碳气体乙炔的同时，通入气压为0.02MPa～0.05MPa的氩气进行分压，至少循环3个脉冲，渗碳时间总计7小时～8小时，渗碳结束，出炉空冷，然后再用渗后热处理的方法细化晶粒，减轻或消除部份网状碳化物，使碳化物级别合格。

[0006] 本发明具有如下有益技术效果：

本发明采用真空炉脉冲渗碳，可实现对炉内渗碳气氛的精确控制，为渗层碳化物网状合格的渗碳参数调控提供了极大的方便。真空渗碳加热时，马氏体不锈钢表面形成的氧化膜会产生分解，即真空活化作用。并且真空渗碳气氛中不含氧化性气体，避免了马氏体不锈钢渗碳表面合金元素产生晶间氧化，提高马氏体不锈钢渗碳制件的耐磨性能和疲劳性能，延长使用寿命。而且真空脉冲具有渗碳处理速度快、时间短、效率高，降低成本，克服了马氏体不锈钢渗碳钝化膜难以去除，以及渗碳效率低的缺点。

[0007] 本发明经渗层深度的测试方法：HB5493 金相组织测定法规定，低碳钢、低碳合金钢的渗碳层深度 = 过共析层 + 共析层 +1/2 过渡区的总和；高铬钢(1Cr13、2Cr13 等)碳氮共渗层深度 = 过共析层 + 共析层 +2/3 过渡区的总和，该标准未规定 1Cr11Ni2W2MoVA 不锈钢渗碳层深度的测定方法。通过试验，该材料的渗碳层深度为：从零件渗碳表面测至碳化物网结束时为止的渗碳层总和，即过共析层 + 共析层的总和，并用维氏硬度法得到了验证。

[0008] 本发明能够控制碳化层碳化物级别，通过调整真空脉冲渗碳工艺参数(渗碳温度 970℃、渗碳压力 2000Pa、乙炔气压为 0.05Mpa，氩气气压 0.02MPa，渗碳第一阶段循环脉冲 14 次，渗碳第二阶段循环脉冲 3 次，渗碳时间总计 7.5 小时)，使碳化物级别符合 HB5492-91 中规定的≤ 6 级，使之满足后序机加工工艺的要求，碳化物级别大于 6 级，磨削加工时容易磨裂。

[0009] 本发明将乙炔作为渗碳剂比煤油、丙酮、甲苯等渗碳剂，具有渗碳速度快、不产生焦油，分解效率较高、碳化物形态较好、渗层均匀等优点，

本发明在真空脉冲渗碳下，在乙炔气氛中于 970℃～1000℃温度范围内进行真空脉冲渗碳马氏体不锈钢可以获得无碳化物析出的具有单一 γ -c 相结构的渗碳层；XRD 分析结果证实了 550℃是 AISI 321 和 AISI 316L 奥氏体不锈钢的临界渗碳温度，500℃是 AISI 304 马氏体不锈钢的临界渗碳温度，在此温度以上渗碳时，渗碳层有铬的碳化合物析出；含有 Mo 或 Ti 的奥氏体不锈钢(AISI 316L, AI-SI 321) 和不含 Mo 或 Ti 的不锈钢(AISI 304) 相比，在 400～500℃渗碳时可以获得较好的渗碳层。

[0010] 经上述工艺制得的马氏体不锈钢真空渗碳制品，具有良好的技术性能，以 1Cr11Ni2W2MoVA 马氏体不锈钢制品为例，

渗碳层深度 :0.7 ~ 1.0mm；

渗碳层表面硬度 :HRC ≥ 55；

非渗碳面硬度 :HRC33 ~ 47；

金相组织 :渗碳层碳化物级别、残余奥氏体、中心组织按 HB5492-91 检查合格。

[0011] 高温回火硬度 :HRC ≤ 32。

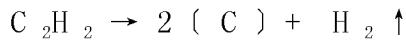
附图说明

[0012] 图 1 是本发明真空脉冲渗碳马氏体不锈钢的工艺流程图。

具体实施方式

[0013] 参阅图 1。现以 1Cr11Ni2W2MoVA 马氏体不锈钢材料渗碳热处理为例，详细说明本发明。

[0014] 用马氏体不锈钢材料粗加工成零件半成品,留精加工余量。然后按照图1所示的步骤进行处理:渗碳前预处理。渗碳处理前,先将零件半成品用汽油清洗或化学除油,去除零件油污,保证渗碳质量。用乙炔作渗碳剂,进行真空脉冲渗碳。真空脉冲渗碳反应式为:



用真空炉进行脉冲渗碳时,先抽真空度到 10^{-2} Pa的真空状态下,渗碳制件保持十分钟,使之真空活化,去除渗碳制件表层钝化膜层;继之将渗碳处理温度设定为970℃,渗碳压力为2000Pa,乙炔气压为0.05MPa,氩气气压为0.02MPa,进行脉冲渗碳第一阶段,以(渗碳阶段420秒,扩散900秒,抽真空300秒)为一个完整渗碳脉冲,其中的渗碳阶段和扩散阶段,在通入渗碳气体乙炔的同时,通入气压为0.02MPa的氩气进行分压,总共循环14个脉冲;最后进行脉冲渗碳第二阶段,以(渗碳阶段210秒,扩散阶段900秒,抽真空300秒)为一个完整渗碳脉冲,其中的渗碳阶段和扩散阶段,在通入渗碳气体乙炔的同时,通入气压为0.02MPa的氩气进行分压,总共循环3个脉冲,渗碳时间总计7.5小时)的办法尽量减小网状碳化物,然后再用渗后热处理的办法细化晶粒,减轻或消除部份网状碳化物,使碳化物级别合格。

[0015] 碳化层深度控制在0.7~1.0mm,使之满足后序机加工工艺的要求,碳化层太深,车削加工时容易断裂崩块。具体步骤包括:

所述马氏体不锈钢是铬含量10%~19%重量同时还含Ni、W、Mo、V的马氏体不锈钢;

渗碳前预处理去除油污,汽油清洗或化学除油。

[0016] 真空脉冲渗碳:设定渗碳温度970℃,渗碳压力为2000Pa,乙炔气压为0.05MPa,氩气气压0.02MPa。

[0017] ①. 抽真空度到 10^{-2} Pa的真空状态下,渗碳制件保持十分钟,使之真空活化,去除渗碳制件表层钝化膜层。

[0018] ②. 脉冲渗碳第一阶段,以渗碳阶段420秒,扩散阶段900秒,抽真空300秒为一个完整渗碳脉冲,其中的渗碳阶段和扩散阶段,在通入渗碳气体乙炔的同时,通入气压为0.02MPa的氩气进行分压,一个脉冲时间为1620秒,总共14个脉冲;

③. 脉冲渗碳第二阶段,以渗碳阶段210秒,扩散阶段900秒,抽真空300秒为一个完整渗碳脉冲,其中的渗碳阶段和扩散阶段,在通入渗碳气体乙炔的同时,通入气压为0.02MPa的氩气进行分压,一个脉冲时间为1620秒,总共3个脉冲;

④. 渗碳结束,出炉空冷。

[0019] 渗碳后的热处理步骤:

①. 正火,温度 980 ± 10 ℃真空正火,保温时间按25~30分钟+2~3分钟/每mm条件厚度[例如,某种材料的零件,基础保温时间至少为25分钟,附加保温时间2分钟,厚度为10mm,则保温时间为 $25+(2 \times 10)=45$ 分钟],氩气冷却,零件在加热过程中真空中度保持在25Pa以上;

②. 高温回火,温度为670~690℃,时间为3~4小时,并随炉降温到500±20℃出炉空冷。

[0020] ③. 淬火,温度 950 ± 10 ℃真空淬火,油冷,零件在加热过程中真空中度保持在25Pa以上;

④. 冷处理,温度 -60 ± 5 ℃,时间2小时,空冷60~90分钟;

⑤. 低温回火,温度170~200℃,时间3小时,空冷。

[0021] 热处理后,零件的技术指标如下:

渗碳层表面硬度 :HRC^T≥ 55 ;

非渗碳面硬度 :HRC33 ~ 47 ;

金相组织 :渗碳层碳化物级别、残余奥氏体、中心组织按 HB5492-91 检查合格。

[0022] 高温回火硬度 :HRC ≤ 32。

[0023] 零件精加工。将零件精加工(车削、磨削等)至设计要求的形状、尺寸。

[0024] 该热处理后马氏体不锈钢制品采用钝化方法进行表面钝化处理,将马氏体不锈钢制品零件置于钝化溶液中钝化,在钝化液中钝化时间至少 5 分钟,使渗碳层次表面硬度保持稳定,硬度稳定在 HRC57 以上。硬度低于 HRC55 不合格,渗碳面容易被划伤。目视渗碳表面颜色发暗,硬度检测必然低于 HRC55。其原因是,渗碳表面在钝化时发生腐蚀,析出碳黑,从而降低了渗碳面表层的硬度。因此,钝化处理的关键是钝化液配方和钝化时间。本工艺该热处理后马氏体不锈钢制品的钝化方法,在下述钝化液中钝化时间至少 5 分钟,钝化液配方 : 20%-25% (体积比) 硝酸,3%-4% (重量比) 重铬酸钠。

[0025] 需要说明,以上只是本发明的一个应用实例,按照本发明技术方案的教导,调整相应的工艺参数,也可加工其它牌号的马氏体不锈钢渗碳制品。

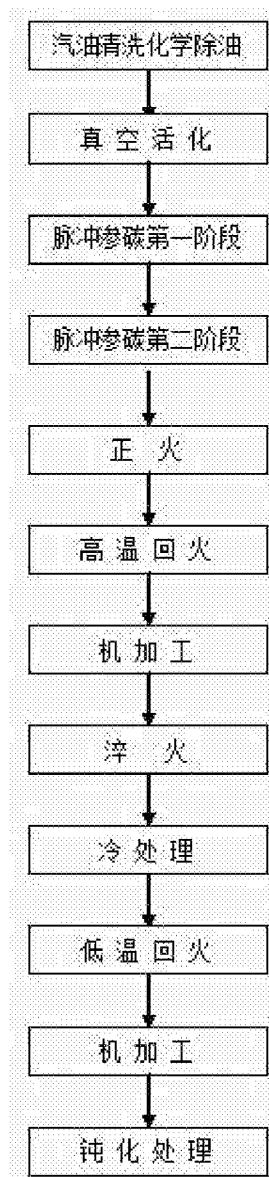


图 1