成分波动工况下17CrNiMo6钢的渗碳热动力学 分析

宋绍峰,李亚玲,孙汇彬,马朝平,袁 秋

重庆机电职业技术大学机械工程学院,重庆

收稿日期: 2024年9月25日; 录用日期: 2024年11月1日; 发布日期: 2024年11月8日

摘要

针对锻件批次存在成分波动的基本特性,探讨了成分波动对17CrNiMo6钢渗碳热力学及动力学的影响, 分析表明标准成分范围内:合金成分波动会导致渗碳过程中碳化学势μ和吉布斯自由能ΔG存在显著差异, 碳及合金元素含量越小,奥氏体中碳化学势越小,吉布斯自由能数值越负,奥氏体化Aci线随成分波动含 量增加而升高,Aci线随成分含量增加而降低;碳原子在奥氏体中的扩散壁垒随碳及合金元素含量升高而 增大,并主要以空位、间隙机制扩散;组织冷却转变温度随成分波动含量增加而降低,其影响程度为铁 素体最小、马氏体居中、贝氏体最为显著;渗碳过程中碳传递系数受合金成分波动的差异影响较小,碳 原子扩散系数与成分含量成反比。

关键词

成分波动,17CrNiMo6,渗碳,热力学,动力学

Thermodynamic Analysis of Carburizing of 17CrNiMo6 Steel under Compositional Fluctuation Conditions

Shaofeng Song, Yaling Li, Huibin Sun, Chaoping Ma, Qiu Yuan

School of Mechanical Engineering, Chongqing Vocational and Technical University of Mechatronics, Chongqing

Received: Sep. 25th, 2024; accepted: Nov. 1st, 2024; published: Nov. 8th, 2024

Abstract

The basic characteristics of component fluctuations in forging batches were studied, and the effects of component fluctuations on the thermodynamics and kinetics of carburizing 17CrNiMo6 steel were investigated. Analysis shows that fluctuations in alloy composition within the standard

composition range can lead to significant differences in carbon chemical potential μ and Gibbs free energy ΔG during the carburizing process. The lower the carbon and alloy element content, the smaller the carbon chemical potential in austenite and the more negative the Gibbs free energy value. The A_{C1} line of austenitization increases with the increase of composition fluctuation content, while the A_{C3} line decreases with the increase of composition content. The diffusion barrier of carbon atoms in austenite increases with the increase of carbon and alloy element content and mainly diffuses through vacancy and gap mechanisms. The temperature of organizational cooling transformation decreases with the increase of component fluctuation content, and its impact is minimal for ferrite, moderate for martensite, and most significant for bainite. The carbon transfer coefficient during carburizing is less affected by fluctuations in alloy composition, while the carbon atom diffusion coefficient is inversely proportional to the composition content.

Keywords

Component Fluctuation, 17CrNiMo6, Carbonization, Thermodynamics, Kinetics

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc. This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0). http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/

1. 引言

17CrNiMo6 钢作为德国 DIN 17210-1986 标准推广的高强度合金渗碳钢具有优良的综合力学性能,与 我国 GB/T 17107-1997 标准中的 17Cr2Ni2Mo 钢号性能等效,在重载、高速、军工等传动领域获得了广泛 应用。然而,不论是国内还是国外,标准推荐材料给予钢材五大基本元素或 Cr、Ni、Mo 等合金元素的含 量均为范围值,不同批次的锻件成分必然存在微量成分波动。齿轮渗碳工艺涉及加热、渗碳、扩散等工 序往往周期长、成本高、碳排多,整个过程涉及到的能量和速度问题将直接影响工艺成本及质量效率, 行业内大量的热处理碳排势必会直接影响节能减排和双碳目标。众所周知,影响热处理工艺过程的能量 和速度问题即热力学和动力学问题,近年来国内外学者对 17CrNiMo6 钢有关组织均匀细化[1]-[3]、热处 理工艺优化[4]-[7]、借助数值仿真预测与研究[8]-[11]等方向进行了广泛的研究报道并取得了不俗的成绩, 而关注坯料自身成分波动对锻件渗碳过程的影响,尤其是对渗碳工艺过程热力学和动力学产生的何种影 响却鲜见报道。故本文在此以标准推荐的 17CrNiMo6 锻件材料为代表,探析成分波动对渗碳工艺过程中 热力学及动力学的影响,拟期望能够给予同行相应参考。

2. 成分工艺设计

根据 DIN 17210-1986 标准中 17CrNiMo6 材料成分范围进行分类并编号,如表 1 所示,编号 0 为标 准成分范围,编号 1 试样取最低含量成分,编号 2 试样为中间含量成分,编号 3 试样设定为最高成分。 设计渗碳工艺曲线如图 1 所示。

Table 1. Classification of chemical composition of 17CrNiMo6 steel (wt%) 表 1. 17CrNiMo6 钢化学成分分类(wt%)

编号	С	Si	Mn	S	Р	Ni	Cr	Мо
0#	0.14~0.19	0.15~0.40	0.40~0.60	< 0.035	< 0.035	1.4~1.70	1.5~1.80	0.25~0.35
1#	0.14	0.15	0.40	0.010	0.015	1.40	1.50	0.25
2#	0.16	0.28	0.50	0.010	0.015	1.55	1.65	0.30
3#	0.19	0.40	0.60	0.010	0.015	1.70	1.80	0.35



图 1. 渗碳工艺曲线

3. 成分波动对热力学的影响

3.1. 热力学驱动能

生产实际中气氛渗碳过程往往包括炉内气氛组的反应、相关气氛及原子的传递、气固界面反应和金 属内部碳原子的扩散,而影响渗碳过程主要的实质控制因素在于着重考虑碳原子从气氛组向界面的传递 和金属内部的扩散过程,渗碳处理可细分为如下三个基本过程[12],图2示意图表示气体渗碳过程。

- (I) 渗碳剂的分解;
- (II) 碳原子的吸附传递;
- (III) 碳原子的扩散。





气氛渗碳往往保持在恒定压力和恒定温度下进行,气氛组分解的碳原子向金属高温奥氏体表面传递, 其吉布斯自由能的变化可表达为:

$$\Delta G = d_n \times \left(\mu_c^{\gamma} - \mu_c^g\right) \tag{1}$$

式中: d_n 为传递的碳摩尔含量; μ_c^v 、 μ_c^s 分别为碳在奥氏体和气氛组中的化学势。

梁英教[13]、胡明娟[14]等人发行的热力学手册及书籍公布了关于多元复相系中某一相内组元 *i* 的化 学势与活度的热力学数学表达式如下:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \tag{2}$$

式中 μ_i^0 是组元*i*的标准自由焓,*R*为气体常数,*T*为绝对温度,*a_i*为组元活度,由式(2)可分别表示碳在 奥氏体和气氛组中的化学势 μ_c^r 、 μ_c^s 分别为:

$$\mu_c^g = \mu_c^0 + RT \ln a_c^g \tag{3}$$

$$\mu_c^{\gamma} = \mu_c^0 + RT \ln a_c^{\gamma} \tag{4}$$

在铁碳合金奥氏体中碳的活度除了受温度、碳成分的影响,也应考虑合金元素变化对碳活度的影响, 林建生[15]、Bartosz Iżowski [16]、黄亲国等人[17]验证总结了奥氏体中碳活度及表层碳浓度的相关数学模 型如式(5)到式(8)。

$$a_c^{\gamma} = q \cdot f_C \cdot \left[\%\mathbf{C}\right] \tag{5}$$

 f_c 表示为活度系数, [%C]为碳质量分数, q为合金元素对活度系数 f_c 的影响系数。活度系数及影响系数相关表达式如下:

$$f_C = \frac{1.07 \times 10^{-2}}{1 - 0.196C} \cdot \exp\left(\frac{4798.6}{T}\right)$$
(6)

$$q = 1 + [\% \operatorname{Si}](0.15 + 0.33 \times [\% \operatorname{Si}]) - [\% \operatorname{Mn}] \times 0.0365 - [\% \operatorname{Cr}](0.13 - 0.05 \times [\% \operatorname{Cr}]) - [\% \operatorname{Ni}] \times (0.03 + 0.00365 \times [\% \operatorname{Ni}]) - [\% \operatorname{Mo}] \times (0.025 - 0.01 \times [\% \operatorname{Mo}]) - [\% \operatorname{Al}] \times (0.03 - 0.02 \times [\% \operatorname{Al}]) - [\% \operatorname{Cu}] \times (0.016 + 0.0014 [\% \operatorname{Cu}]) - [\% \operatorname{V}] \times (0.22 - 0.01 \times [\% \operatorname{V}])$$
(7)

表层碳浓度表达式如式(8):

$$C_{S} = C_{P} - (C_{P} - C_{0}) \exp(\beta^{2} t/D) \cdot \operatorname{erf}\left(\beta \sqrt{t/D}\right)$$
(8)

式中 C_P为炉气碳势; C_s工件表面碳含量; β碳传递系数, D碳在奥氏体中扩散系数。

将表 1、图 1 设计试样成分及相应渗碳工艺参数分别带入上述表达式,分别求出编号 1 试样到编号 3 试样随时间变化的碳浓度及碳原子化学势,绘制试样碳含量及奥氏体中碳原子化学势随时间变化曲线如 图 3 所示。由图 3 可见,因坯料固有的成分波动特性致使不同试样锻件在渗碳过程中存在化学势波动,试样 1、试样 2、试样 3 化学势变化趋势一致,整个渗碳过程中奥氏体中碳化学势为 3 号试样 >2 号样 > 1 号样,即碳及合金元素含量越高奥氏体中碳化学势越高;在设定的渗碳时间内 3 个试样均能达到规定 气氛碳势,即存在渗碳过程的速度差异,有关速度因素在后续动力学中阐述。

将上述奥氏体中碳势计算结果、气氛碳势 *C_P* = 1.1 带入公式(1)可计算因成分波动造成的吉布斯自由 能 Δ*G* 差异,并绘制曲线如图 4 所示,可见因碳及合金元素成分的不同造成锻件在渗碳过程中试样 1、试 样 2、试样 3 的热力学吉布斯自由能 Δ*G* 存在差异,即成分差异导致了合金系统熵及焓的变化,表现为碳 及合金成分含量越低其吉布斯自由能数值越负。



Figure 3. Carbon content and carbonization potential in austenite 图 3. 碳含量及奥氏体中碳化学势



图 4. 吉布斯自由能

3.2. 奥氏体化临界转变温度

锻件渗碳过程中加热奥氏体化需严格控制温度范围,保证完全奥氏体化的同时不能出现过热过烧, 或过高温度造成排放增大、能源浪费,奥氏体晶粒大小将直接影响后续渗碳淬火后组织晶粒尺寸,故加 热奥氏体化温度在整个渗碳工艺过程中至关重要。在坯料成分波动固有特性下,材料加热临界温度转变 曲线也将发生偏移。Andrew [18]公布并验证了钢热处理奥氏体化转变相应公式,其中 A_{C1}和 A_{C3} 温度计 算公式如下:

$$A_{c1} = 723 - 10.7 \text{Mn} + 29.1 \text{Si} + 16.9 \text{Cr} - 16.9 \text{Ni} + 290 \text{As} + 6.38 \text{W}$$
(9)

$$A_{C3} = 910 - 203\sqrt{C} + 44.7\text{Si} - 15.2\text{Ni} + 31.5\text{Mo} + 104\text{V} + 13.1\text{W} - 30.0\text{Mn} + 11.0\text{Cr} + 20.0\text{Cu} - 700\text{P} - 400\text{Al} - 120\text{As} - 400\text{Ti}$$
(10)

相关数据带入公式(9)、(10)对试样 1、试样 2、试样 3 进行奥氏体化相变温度分析,如表 2 所示。由表 2 可见在标准成分范围内因成分波动会造成试样奥氏体化初始温度和结束温度数值产生波动,但温度改变较小,奥氏体化开始转变温度 A_{C1}线随成分含量增加升高,而奥氏体化结束温度 A_{C3}线随成分含量增加降低。

No	A_{C1}	Ac3
1#	724	821
2#	727	819
3#	730	815

 Table 2. Austenitic transformation temperature/°C

 表 2. 奥氏体化转变温度/℃

4. 成分波动对动力学的影响

4.1. 碳原子扩散机制及模型探讨

晶体中原子在其平衡位置作热振动,渗碳过程碳原子从气氛组传递至合金表面,进一步从一个位置 迁移扩散到另一个位置,一些可能的扩散机制如图 5 所示[19]。图 5 中 1、2 所示的交换机制往往需要足 够大的激活能、畸变能,受温度影响较大,碳原子扩散受周围相邻合金原子集体运动约束、非碳化物形 成元素的阻碍、碳化物形成元素的牵制等影响使得交换机制在渗碳过程很难进行;且碳原子含量相对 Fe、 Cr、Mo 等元素较少,这些合金元素对碳原子产生的交错牵制力都将使得交换机制更加困难。图 5 中 5、 6 所示的推填挤列机制在原子迁移过程中将导致大畸变产生,往往不适合小半径的碳原子而更加适合置 换型溶质原子。图 1 渗碳工艺曲线设定 17CrNiMo-6 合金钢奥氏体化渗碳温度为 920℃ ± 10℃,高温期 间奥氏体内部空位浓度高、间隙大,碳原子以空位、间隙机制扩散时所需能量较小;且 C 原子相对于 Fe、 Cr 原子及合金化原子的半径小,更易在大原子间的间隙及空位中扩散。

由图 3、图 4 渗碳过程碳原子化学势和吉布斯自由能分布曲线可见,成分含量最低的试样 1 化学势 最低、吉布斯自由能数值更负,相对试样 2、试样 3 气氛组中的碳原子打通扩散壁垒更容易,即随着成分 含量提高,碳原子化学势提高、吉布斯自由能数值增大,增强了碳原子移动扩散的壁垒。



1: 直接交换 2: 环形交换 3: 空位 4: 间隙 5: 推填 6: 挤列

Figure 5. Atomic diffusion mechanism in crystal 图 5. 晶体中原子扩散机制



[注]白色大圆代表 Fe,小黑点代表 C,圆中竖线代表 Si,圆中加十字代表 Mn,其他圆圈代表合金元素;箭头1表示空位扩散,2表示间隙扩散,3、4分别代表 Cr、Fe、Mo原子对碳原子扩散的约束;其他箭头表示其他原子对碳原子扩散的制约。

Figure 6. Schematic diagram of carbon atom diffusion model **图 6.** 碳原子扩散模型示意图

坯料化学成分波动不仅体现在原子含量,更体现在扩散过程中温度场、浓度场、激活畸变能的不一致,在高温奥氏体化过程中合金元素的排列随机振动状态也显著改变,最终直接影响到 C 原子的扩散。 图 6 为碳原子扩散模型示意图近似表征原子分布、C 原子扩散、受牵制状态。上述分析已知渗碳过程中 C 原子主要以空位、间隙机制扩散,图 6 所示渗碳过程 C 原子扩散通道周围除了聚集有强碳化物形成元 素 Cr、Mo、Mn、Fe,非碳化物形成元素 Ni、Si 或杂质元素等将在 C 原子扩散通道附近热振动,对碳原 子扩散拉拽牵制产生"交叉牵引力"。试样 1 含碳量及合金元素低,C 原子扩散过程中受 Cr、Mo 强碳 化物形成元素、其他合金元素和杂质元素的阻碍低,原子牵制制约相对较小;随成分波动试样 2、试样 3 坯料成分升高扩散通道的碳原子所受牵制力将会逐渐增大。

4.2. 奥氏体冷却转变

合金成分差异将直接影响冷却过程中组织转变过程,Gorni A [20]在《钢成型和热处理手册》中集中 整理了学者们对奥氏体冷却过程中相关组织相的转变温度数学模型如下:

$$T_{\alpha} = 879.4 - 516.1 \times C - 65.7 \times Mn + 38 \times Si + 274.7 \times P$$
(11)

$$T_{B} = (1526 - 486 \times \text{C} - 162 \times \text{Mn} - 126 \times \text{Cr} - 67 \times \text{Ni} - 149 \times \text{Mo} - 32)/1.8$$
(12)

$$T_{MS} = (930 - 600 \times \text{C} - 60 \times \text{Mn} - 20 \times \text{Si} - 50 \times \text{Cr} - 30 \times \text{Ni} - 20 \times \text{Mo} - 32)/1.8$$
(13)

$$T_{M100} = \left(T_{MS} - 387 - 32\right) / 1.8 \tag{14}$$

将表1中试样1、试样2、试样3参数带入相关公式其计算结果如表3所示。由表3可见,试样成分 波动对组织冷却转变温度产生较大影响,随试样碳及合金元素含量增加过冷奥氏体稳定性增加,各组织 转变温度逐渐降低。在标准成分范围内铁素体相转变温度改变影响较小,马氏体转变温差居中,贝氏体转变温差改变最为显著。

No	F	В	Ms	100%M
1#	790	578	369	154
2#	778	543	350	135
3#	761	506	328	113

Table 3. Temperature of tissue transformation during cooling process/°C **表 3.** 冷却过程中组织转变温度/℃

4.3. 传递系数与扩散系数

渗碳过程的主要两大板块即碳原子从气氛组传递至工件表面和碳原子在合金内部的扩散,影响传递 速度的关键指标为碳传递系数,表示为气氛碳传递到工件表面上的传递速度,刘博勋等人[21]表征验证了 用于描述渗碳传递系数的表达式如公式 15 所示。

$$\beta = 0.000185 - 1.99033 \times 10^{-4} \exp\left[-4.30399 \times (1.1 - Cs)\right]$$
(15)

将试样 1、试样 2、试样 3 表层碳含量随时间变化参数带入传递系数表达式(15),计算传递系数并绘制曲线如图 7 所示。由图 7 可见,锻件合金成分波动对渗碳传递系数影响甚微,存在差异但不显著。



渗碳过程中影响碳扩散系数因素常有温度、碳浓度、晶体结构、合金元素等,本文基于成分波动的 原因系统考虑温度、碳浓度和合金元素对渗碳扩散系数的影响,其数学模型采用 Lee 等人[22][23]总结给 出的扩散系数数学模型:

$$D(T, M, C) = (0.146 - 0.036C(1 - 1.075Cr) + \sum k_1 M) \cdot \exp\left(-\frac{144.3 - 15.0C + 0.37C^2 + \sum k_2 M}{R_{KJ}T}\right)$$
(16)

式中, *T* 为温度, *M* 为合金元素质量分数, *k*₁, *k*₂ 为合金元素参数[22], 取值如下表 4 所示, 根据式(16) 计算扩散系数并绘制曲线如图 8 所示。

М	Mn	Si	Ni	Cr	Mo	Al
k_1	-0.0315	0.0509	-0.0085	0.0	0.3031	-0.0520
k_2	-4.3663	4.0507	-1.2407	7.7260	12.1266	-6.7886



0.4



0.2

 2.0×10^{-6}

Table 4. Alloy element parameters of diffusion coefficient model

表 4. 扩散系数模型的合金元素参数

由图 8 可见成分波动对扩散系数产生一定影响,合金及碳含量越低碳扩散系数越大,反之则反,正 是由于碳原子在通道扩散过程中受阻及牵制力增大造成,与上述碳原子扩散机制和模型分析一致。

0.6

碳含量wt/%

0.8

1.0

1.2

5. 结论

本文基于锻件存在成分波动的固有特性,探析了成分波动对 17CrNiMo6 钢渗碳热力学及动力学的影 响,主要结论如下:

 成分波动导致奥氏体化渗碳过程中碳化学势 μ 和吉布斯自由能 ΔG 存在显著差异,碳及合金元素 含量越小奥氏体中碳化学势越小, 吉布斯自由能数值越负; 奥氏体化 Aci 线随成分含量增加升高, Ac3 线 随成分含量增加降低。

2) 碳原子在奥氏体中的扩散壁垒随碳及合金元素含量升高而增大,并主要以空位、间隙机制扩散。

3) 随成分含量增加组织冷却转变温度降低,影响程度为铁素体最小、马氏体居中、贝氏体最为显著。

4) 渗碳过程中碳传递系数受合金成分波动的差异影响较小,碳原子扩散系数与成分含量成反比。

基金项目

感谢重庆市教委科学研究项目(KJQN202203704, KJQN202403704)和校级项目(XJPY202308)对本文 的资助。

参考文献

[1] 王杰, 党淑娥, 范子靖, 等. 17CrNiMo6 齿轮钢的组织均匀化[J]. 金属热处理, 2022, 47(11): 126-133.

[2] Chu, Y., Gai, D., Wang, R., Zhuang, Z., Zhang, T. and Wang, S. (2022) The Evolution of Microstructure for Carburizing

and Quenching 17CrNiMo6 Steel: Forecasting and Experimentation. Coatings, 12, Article 1102.

- [3] 倪永恒, 朱有利, 侯帅. 超声冲击处理时间对 17CrNiMo6 钢表层组织细化与性能的影响[J]. 材料工程, 2018, 46(11): 155-160.
- [4] 胡玉婷. 17CrNiMo6 钢表面复合强化工艺与性能研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2022.
- [5] 杨辉. 重载齿轮材料 17CrNiMo6 钢热处理工艺试验研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 中国矿业大学, 2019.
- [6] 刘阳, 胡一杰, 江利. 17CrNiMo6 钢的热处理工艺及性能研究[J]. 铸造技术, 2016, 37(1): 30-33.
- [7] 尚可超,杨帅. 17CrNiMo6 轴齿轮渗碳淬火热处理变形分析[J]. 铸造, 2020, 69(1): 74-77.
- [8] 梁睿君, 王志强, 李华文. 17CrNiMo6 钢斜齿轮热处理仿真分析中的位移边界条件[J]. 金属热处理, 2021, 46(12): 262-267.
- [9] 张星, 唐进元. 17CrNiMo6 钢内齿圈渗碳仿真关键技术研究[J]. 金属热处理, 2015, 40(3): 185-189.
- [10] Wang, X. and Li, B. (2020) A Carburizing-Quenching Jominy Curve Hardness Model. *Materials Letters*, 265, Article 127422. <u>https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127422</u>
- [11] Wang, X., Li, B. and Gu, M. (2019) Simulation Analysis on Martempering in Salt Bath Technology for Carburized Distortion Sample. *Metallurgical and Materials Transactions A*, **50**, 3758-3766. https://doi.org/10.1007/s11661-019-05277-y
- [12] 潘邻. 现代表面热处理技术[M]. 第2版. 北京: 机械工业出版社, 2017: 115-116.
- [13] 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993: 457-711.
- [14] 胡明娟, 潘健生. 钢铁化学热处理原理[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 1996: 1-17.
- [15] 林建生, 陈仁悟. 气体渗碳中碳势的热力学意义[J]. 金属热处理学报, 1988(2): 11-21.
- [16] Iżowski, B., Wojtyczka, A. and Motyka, M. (2023) Numerical Simulation of Low-Pressure Carburizing and Gas Quenching for Pyrowear 53 Steel. *Metals*, 13, Article 371. <u>https://doi.org/10.3390/met13020371</u>
- [17] 黄亲国. 气体渗碳过程中表面碳浓度增长规律及传递系数 β 的探讨[J]. 航空工艺技术, 1997(4): 13-15.
- [18] Andrews, K.W. (1965) Empirical Formulae for the Calculation of Some Transformation Temperatures. *Iron and Steel Institute*, **203**, 721-727.
- [19] 胡庚祥, 蔡珣, 戎咏华. 材料科学基础[M]. 第2版. 上海: 上海交通大学出版社, 2006: 143-145.
- [20] Gorni, A.A. (2015) Steel Forming and Heat Treating Handbook. 1-87. https://www.researchgate.net/publication/295399653 Steel Forming and Heat Treating Handbook
- [21] 刘博勋, 张幸, 顾剑锋. 基于钢箔渗碳的碳传递系数的精确测定[J]. 金属热处理, 2016, 41(1): 211-216.
- [22] Lee, S., Matlock, D.K. and Van Tyne, C.J. (2011) An Empirical Model for Carbon Diffusion in Austenite Incorporating Alloying Element Effects. *ISIJ International*, **51**, 1903-1911. <u>https://doi.org/10.2355/isijinternational.51.1903</u>
- [23] 王顺兴, 刘勇, 魏世忠. 气体渗碳数学模型及物理参数的计算[J]. 材料热处理学报, 2002, 23(1): 36-39.