

奥氏体耐热钢的热浸扩散渗铝研究

郭 琴, 罗新民, 陈康敏, 潘 励

(江苏大学 材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212013)

摘 要: 采用表面电解活化助镀技术在奥氏体耐热钢表面获得了良好的助镀层, 试样经电解活化助镀后, 在 735 °C 铝浴中浸镀 5 min, 可获得良好的热浸镀铝过渡层。以 NH_4Cl 为活化剂, 添加少量 CeO_2 稀土混合物, 在 960 °C 密封扩散 6 h, 随炉冷却, 在耐热钢表面获得了结合良好的扩散渗铝层。应用 SEM 电镜分析和能谱分析等方法分析了热浸扩散渗铝层的成分、组织和形貌。

关键词: 电解活化; 耐热钢; 奥氏体; 渗铝; 扩散

中图分类号: TG174.443

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2006)04-0016-05

Hot-dip and Diffusion-Treated Aluminizing Layers on Austenitic Heat Resistance Steel

GUO Qin, LUO Xin-min, CHEN Kang-min, PAN Li

(School of Material Science and Engineering, Jiangsu University Zhenjiang, Jiangsu 212013, China)

Abstract: By means of electrolytic activated flux technique, a deposition layer was produced. Thereafter an excellent transition layer on the surface of the austenitic heat resistance steel specially for the radiant tube of carburizing furnace was obtained by hot-dipped in the aluminum bath at 735°C for 5min. The steel samples were then diffusion treated in the sealed crucible at 960°C for 6 hours in the atmosphere containing NH_4Cl plus CeO_2 . The well-combined layer with the substrate was produced. Using SEM with EDX analysis, the composition, microstructure and morphologies of the surface layer were analyzed.

Key words: Electrolytic activation; refractory steel; austenite; aluminizing; diffusion

0 引 言

辐射管是现代热处理渗碳炉的关键部件, 目前仍主要使用奥氏体型耐热钢, 但在连续高温渗碳条件下, 钢的内部组织将随着持续的碳原子的渗入而使高镍铬含量的奥氏体钢组织稳定的优点难以发挥, 耐热性不能持久, 故对高温碳化环境下长期使用的耐热钢, 借助表面渗铝处理提高其抗渗碳性是延长辐射管使用寿命的有效措施。众所周知, 奥氏体钢的热浸镀铝比在碳钢上困难得多。按照扩散理论, 体心立方点阵的致密度比面心立方低, 原子在其中易于迁移。铝在铁素体中的扩散系数比在奥氏体中的大 7~8 倍^[1], 普通低碳钢在常温下为 α 相, 当浸入 730 °C 的铝液中时, α 相中的铁原子即与铝原子相互渗入、开始扩散, 而当奥氏体钢浸入 730 °C 的铝液中时, 由于此

时钢仍为奥氏体, 合金元素又强烈地阻碍 Al 的扩散, 从而铝原子不易渗入奥氏体中而得到结合良好的界面。此外, 高镍铬含量的奥氏体钢表面极易钝化, 要得到良好的物理结合面也非易事。

文中采用表面电解活化助镀、热浸镀铝及随后的扩散处理工艺, 用扫描电镜观察、微区成分 EDS 分析与显微硬度测试等方法, 探索了在高镍铬奥氏体耐热钢表面获得旨在进一步提高其抗渗碳性的热浸扩散渗铝层的方法。

1 试验材料与试验方法

试验材料为低碳高合金奥氏体型耐热钢, 其化学成分(质量分数%)为 $\leq 0.1 \text{ C}$ 、 $29.0\text{-}32.0 \text{ Cr}$ 、 $19.0\text{-}21.0 \text{ Ni}$ 、 $\leq 2.0 \text{ Si}$ 、 $\leq 2.0 \text{ Mn}$ 、 0.2 N 、 $\leq 0.04 \text{ RE}$ 。

试验工艺流程为: 将试样常温除锈, 脱脂, 热水清洗, 经水洗烘干后在助镀剂中对表面进行电解活化。电解活化助镀在室温下于自制电解槽

中进行, 电解装置由石墨阳极和试件本身作为阴极组成。助镀剂采用 ZnCl_2 和 NH_4Cl , 加入少量 Amway 的混合溶液, 热浸渗铝采用刚玉坩锅, 铝浴采用工业纯铝加入适量的铝硅合金, 以增加不锈钢表面浸润能力; 浸镀工艺参数为 $730\text{ }^\circ\text{C} \times 5\text{ min}$, 冷却后将试样装入密封坩锅内, 活化剂采用 NH_4Cl , 添加少量 CeO_2 稀土, 在 $960\text{ }^\circ\text{C}$ 扩散处理 6 h , 随炉冷却。

试样表面形貌、组织形态以及微区成分分析在 JXA-840A 扫描电子显微镜和附带的能谱仪上进行。

2 试验结果与分析

2.1 奥氏体耐热钢的原始组织

试验材料取自实际生产的离心铸造钢管。离心铸造的冷却条件不同于砂型铸造, 内外壁的结晶状况有明显区别。其外壁冷却较快, 故其靠近外壁的组织呈细密等轴晶, 内层为粗等轴晶, 随后为粗大柱状晶组织。

图 1 为试验材料的原始组织。可见组织较均匀, 但奥氏体呈明显的枝晶组织, 晶簇间隙中的凝固收缩在凝固末期得不到补偿而产生一些微小孔洞, 使局部有轻微的显微疏松现象。

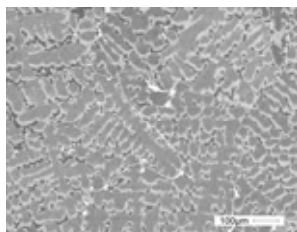


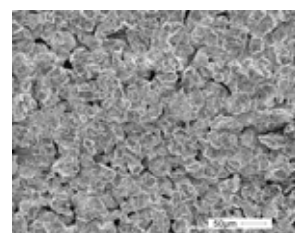
图 1 试验材料的原始组织 SEM 图像

Fig.1 The SEM morphologies of testing material

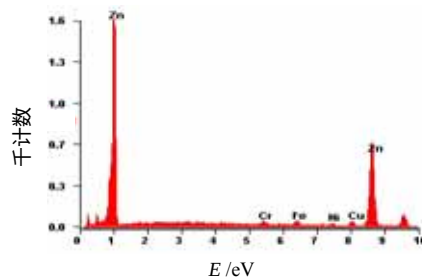
2.2 电解活化助镀后热浸镀铝层的结构

图 2(a) 为试验条件下电解活化镀层的表面形貌图像。由图 2(b) 可见, 经电解活化助镀后, 在奥氏体耐热钢的表面沉积了一层活性的金属层, 这些金属层以锌粒为主, 与 Zn_2Cl 助镀剂有很好的亲和性, 实现了良好的过渡, 在烘干后表面洁净, 在浸入铝浴后, 可与高温铝浴激烈反应在短时间内形成镀铝层。

图 3 为电解活化镀铝后未经扩散处理试样的显微组织及其线扫描图像。如图 3(a) 所示, 镀铝

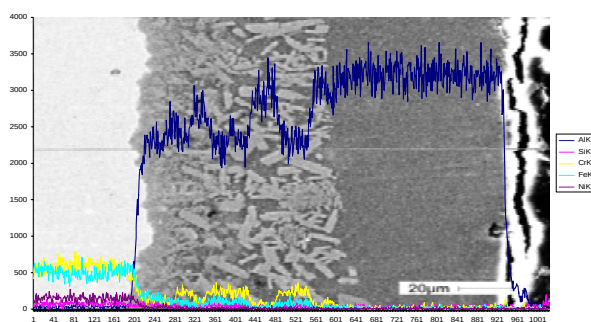


(a) 表面形貌

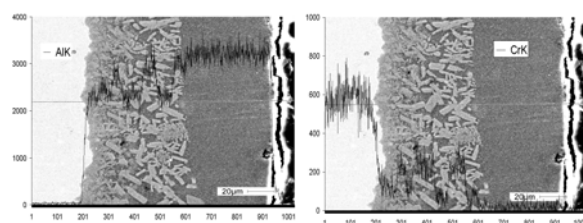


(b) EDS 图

图 2 电解活化沉积层的表面形貌和 EDS 分析结果
Fig.2 The surface morphology of the electrolytic activated deposition layer and its EDS analysis result

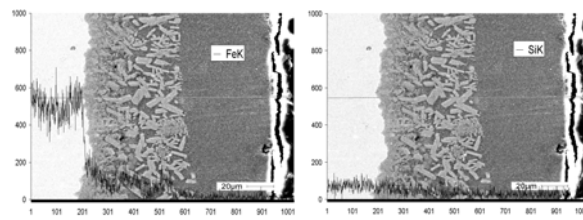


(a) NiK



(b) AlK

(c) CrK



(d) FeK

(e) SiK

图 3 电解活化助镀后热浸镀铝试样的显微组织和线扫描图像

Fig.3 The microstructure and the line scanning image of the sample hot-dip calorized by electrolytic activation

包含白色颗粒相的内扩散层和外扩散层。由此可见,扩散前的过渡层分别向基体和表层扩散,由于铝原子的直径较大,且Al向内扩散受到基体合金元素,尤其是Ni的阻碍^[5],铝深入基体的范围有限,但在表层铝含量则基本保持不变。值得注意的是在原过渡层的区域发现了分布均匀的白色颗粒相,EDS分析结果表明这些白色颗粒相的成分以铬、硅(61.89:22.16)为主,原子比例接近 Cr_3Si 结构^[6],显微硬度高达 $1\,072\text{ HV}_{0.02}$ 。对照图7所示的Cr-Si状态图,其生成原因可能是在低碳和高的扩散温度条件下,铬和硅都溶入奥氏体,铝和其他元素的加入将改变它们在B相中的最大溶解度,而当其从扩散时的高温缓慢冷却到室温时,就可能发生 $\text{B} \rightarrow \text{Cr}_3\text{Si}$ 的析出转变并被保留下来^[7],这种 Cr_3Si 相塑性低,硬度极高,可提高材料的热强性而不降低抗氧化性。

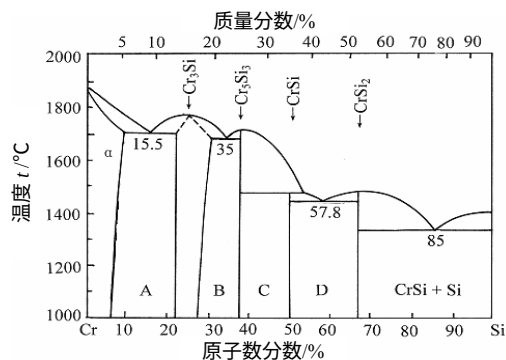


图7 铬-硅二元状态图

Fig.7 The binary diagram of chromium and silicon

在扩散层基体一侧存在一些小孔,这是由于钢材热浸镀铝后,表面Al含量高,心部Fe含量高,在高温扩散温度下,发生Al、Fe和Cr、Ni等的相互扩散和界面反应。铬、铁等原子要向外层扩散,如前所述,铝原子的向内扩散相对不易,结果在原铝浓度梯度最大的位置(过渡层和基体之间)因Kirkendall效应留下大量空位,空位也将通过扩散相互聚集而形成小孔。另一方面,紧靠该层的 Fe_2Al_5 相沿晶格C轴方向因缺位而造成的空位浓度可高达30%^[8],在高温下则容易发生空位的迁移和聚集,形成空洞。同时,由于相关两层之间存在有序 FeAl 相,它的空位形成能低,容易形成空位,而且有强烈形成空位团的倾向。因此,随扩散温度升高和时间延长,这些空位必然聚集成

空洞以降低能量。由于镍铬等合金元素的作用,这些空洞十分细小,不形成明显的疏松。

另外,在外扩散层内部也存在较大的Al、Fe浓度差异,尤其是过渡层与挂铝层之间,Al、Fe浓度差最大,因此,必然存在Al通过过渡层向基体方向和铁、铬、镍等元素向表面方向的扩散,但由于各元素在挂铝层中不同的溶解度和扩散系数和扩散激活能的差别,结果在试验条件下在近表面处产生明暗不同的中间扩散区域,如图8所示。表1为这种明暗相组织的EDS成分分析结果。

从表中结果的比较可以看出,铬、铁、镍、硅等元素已顺利扩散至表面,在相同的扩散条件下,铬和硅的扩散较快,最外层暗区中的铬、硅含量较里层的含量高,这种现象与扩散处理时加入稀土铈促进铬、硅向表面的偏聚有关。对照明暗区的原子比例,可以看出,在表层形成的铝和其他元素的化合物为 $\text{Al}_{54.49}\text{Me}_{46.51}$,而在较里层为 $\text{Al}_{50.29}\text{Me}_{49.71}$,扩散的实质是在外部提供的热力学条件下,扩散物质内部化学位趋于平衡的过程。可见随扩散时间进一步延长,最后将趋于形成 MeAl 相,所以试样经过高温长时间扩散处理后,其外层组织最终将形成 $[\text{Fe}(\text{Cr}, \text{Ni}, \text{Si})]\text{Al}$ 的复杂金属化合物。

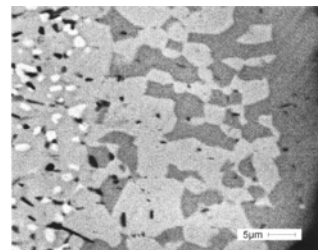


图8 扩散试样的表面组织

Fig.8 The surface microstructure of diffusion treated sample

表1 扩散后试样表层明暗区域的EDS分析结果

Table 1 The composition of the surface layers(%)

区域	Al	Fe	Cr	Ni	Si
暗区	54.49	20.13	20.95	0.8	3.63
明区	50.29	26.78	8.58	12.82	1.52

扩散渗铝试样在次表层内也发现有少量黑色的点状孔洞。这是由于采用了 ZnCl_2 作为助镀剂, ZnCl_2 与铝液发生反应,生成 AlCl_3 气体,残留在

