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 铝浴中浸镀 5 min,可获得良好的热浸镀铝过渡层。以 NH_4CI 为活化剂,添加少量和 CeO_2 稀土混合物,在960 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 for 5min. The steel samples were then diffusion treated in the sealed crucible at 960 for 6 hours in the atmosphere containing NH₄Cl plus CeO₂. 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 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 的铝液中时,由于此

收稿日期:2006-03-06;修回日期:2006-03-28

作者简介:郭琴(1981-),女(汉),江苏镇江人,硕士研究生。

时钢仍为奥氏体,合金元素又强烈地阻碍 AI 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 0.1 C、29.0-32.0 Cr、19.0-21.0 Ni、 2.0 Si、 2.0 Mn、0.2 N、 0.04 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 730×5 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 扩散处理 6h,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。

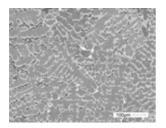


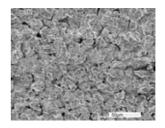
图 1 试验材料的原始组织 SEM 图像

Fig.1 The SEM morphologies of testing material

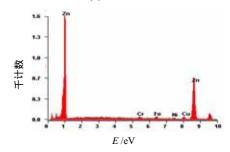
2.2 电解活化助镀后热浸镀铝层的结构

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Zn₂Cl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

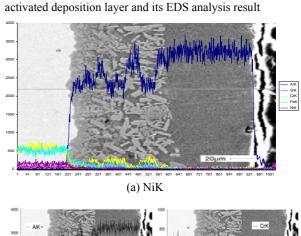


(a) 表面形貌



(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



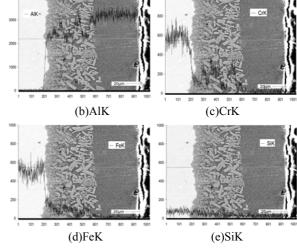


图 3 电解活化助镀后热浸镀铝试样的显微组织和线扫描图像

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

后未经过扩散处理试样的基体和镀层区别明显,钢基体、助镀层与挂铝层三者界限十分清晰。在表面活化助镀处理的作用下,铝原子在钢基的表面形成了结合良好的过渡层。过渡层显微组织中明显可见细粒状和短杆状的化合物相,与基体结合的一侧组织十分紧密,晶粒细小,这可能与微量稀土的加入可以阻塞Fe₂Al₅相的C轴有关,从而使镀层相对比较致密^[2];过渡层与挂铝层结合的一侧也具有良好的冶金结合,没有发现疏松或开裂现象。

热浸渗铝层的线扫描图像进一步说明了热浸 镀铝层中过渡层与挂铝层的区别。在热浸镀铝过 程中,过渡层的形成取决于两个界面的移动情况: 即过渡层向钢基体界面的移动和过渡层向挂铝表 面的移动。前者是反应扩散过程,而后者是溶解 过程、但在奥氏体的情况下反应扩散过程要困难 得多。由于时间较短(5 min),温度较低,因而 尚不能形成成分均匀的合金层。从图中可以看出, 钢基体中铝含量几乎为零,而在与过渡层的交界 面铝含量陡然增加,并且在过渡层内出现较大幅 度的成分波动状态,表层铝含量几乎保持不变。 笔者认为镀层中浅色短杆状组织与深色挂铝层间 的铝含量差异是由于在浸镀时基体中的铬和铁已 开始向过渡层的扩散,可注意到在过渡层中铬含 量有几个较大的波峰;而硅在基体和过渡层中的 含量基本相同,这是由于在渗铝时在铝液中含有 一定量的硅元素。故过渡层中铝元素的波动应是 由此相间差别引起的。

图 4 所示为热浸镀铝后未扩散试样过渡层中的短杆状相的成分。可见除常规的铝铁元素外, 铬占有相当的比重。结果可知,过渡层中除含有

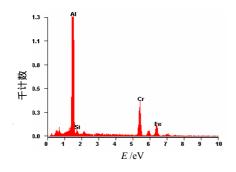


图 4 热浸镀铝过渡层组织的成分

Fig.4 The EDS analysis results of the transition layer hot-dip calorized

 $FeAl_3$ 及 Fe_2Al_5 等铝铁化合物相外,还应有含Cr、 $Si成分的中间相。过渡层中的短杆状组织的显微硬度为 725 <math>HV_{0.2}$,其值与 $FeAl_3$ 、 Fe_2Al_5 铝铁化合物相的硬度(713~795 $HV_{0.2}$)相近。

根据Fe-Al状态图可知镀铝层的相结构复杂,热浸镀铝层由表及里一般应由Al +FeAl₃,FeAl₃和Fe₂Al₅组成。有研究指出,在钢件刚浸入铝浴的头 5 s,首先在钢的表面形成FeAl₃薄膜,50 s后在钢的表面形成针状FeAl₃,随即由于扩散开始转变成Fe₂Al₅^[3]。根据图 5 所示的Adam Gierek 提出的镀铝层结构模型^[4],FeAl₃(或Fe₂Al₇)有可能在钢基的FeAl₃薄膜上以杆状形式向外生长。试验结果表明所获镀层与基体结合十分致密,没有常见的空洞和显微疏松。所以电解表面活化助镀对奥氏体耐热钢渗铝是十分关键的操作。

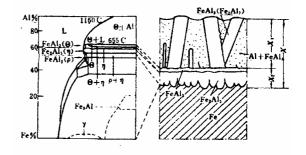


图 5 Adam Gierek 提出的渗铝层结构模型[4]

Fig.5 The structure model of the aluminized layer by Adam Gierek

2.3 扩散处理后渗铝层的结构

图 6 为渗铝后经过扩散处理的试样的显微组织,可见原先的过渡层形貌已完全消失,基体、渗层与表层界限变得不再十分清晰,但可判断扩散层组织细密、均匀。

经观察,扩散处理试样自基体向表层分别是

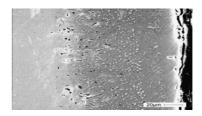


图 6 扩散处理后的显微组织

Fig.6 The microstructure of the sample diffusion treated

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 Cr₃Si结构^[6],显微硬度高达 1 072 HV_{0 2}。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B Cr₃Si的析出转变并被保留下 来[7],这种Cr₃Si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。

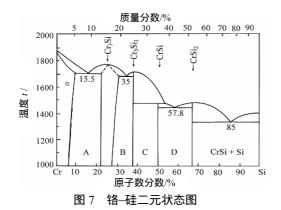


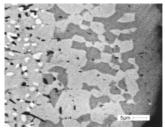
Fig.7 The binary diagram of chromium and silicon

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 Fe₂Al₅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FeAI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, 这些孔洞十分细小,不形成明显的疏松。

另外,在外扩散层内部也存在较大的AI、Fe 浓度差异,尤其是过渡层与挂铝层之间,AI、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Al5449Me4651,而在较里层为 Al50.29Me49.71,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 MeAI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[Fe(Cr、Ni、Si)]Al的复 杂金属化合物。



扩散试样的表面组织

Fig.8 The surface microstructure of diffusion treated sample

扩散后试样表层明暗区域的 EDS 分析结果

rabie	1 The col	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ZnCl₂作为助镀剂, ZnCl₂与铝液发生反应,生成AlCl₃气体,残留在 了过渡层上方。此外,扩散处理时采用了NH₄Cl为活化剂,NH₄Cl加热分解时生成气体,会与扩散层中的Al作用,使其从扩散层中逃逸,而在原来Al的位置上产生空穴^[9]。笔者认为有些空洞也可能与铸态组织的微观疏松有关。

3 结论

采用表面电解活化助镀技术,可在奥氏体耐 热钢表面预先获得与助镀液有良好亲和性的金属 沉积层,有效解决了奥氏体耐热钢表面极易因钝 化而使助镀失效或漏镀的难题;

奥氏体耐热钢表面在电解活化助镀后,在浸入铝浴后可获得与基体牢固结合且致密的热浸镀铝层,热浸镀铝层由过渡层和挂铝层组成。过渡层特征明显,由含铬、硅的短杆状铝铁化合物组成,从而实现了在难处理的奥氏体耐热钢表面的热浸镀铝。

经过高温扩散处理获得了与基体结合良好的 扩散渗层。渗层组织比较致密,其中观察到均匀 分布的高硬度的富铬、硅的颗粒相,由于稀土铈 对扩散的促进作用,最终表层组织为含铬、硅、 镍等元素的复合 FeAI 相金属间化合物。

参考文献:

- [1] 张黔,陈建华,李友军.两种高铬钢渗铝层的组织和抗氧化性能 [J].金属热处理,2000,25(10):7-9.
- [2] 文九巴,胡鹏飞,李晓源.稀土铈对热浸渗铝钢耐高温氧化性能的影响[J].热处理,2005,20(1):18-21.
- [3] 夏原,姚枚,李铁藩. 热浸铝镀层的微观结构及形成机理 [J]. 中国有色金属学报,1997,7(4): 154-158.
- [4] Dybkov, V.I., Interaction of iron-nickel alloys with liquid aluminum. Part II. Formation of intermetallics [J]. *Journal of Materials Science*, 2000,35(7): 1729-1736.
- [5] 杨世伟,吴锦维,崔李苹. 奥氏体钢热浸镀铝抗高温氧化腐蚀性能的研究 [J]. 哈尔滨工程大学学报,2003,24(2): 198-200.
- [6] 张立强,王华明. Cr3Si/Cr13Ni5Si2 金属间化合物 合金组织与高温滑动磨损性能的研究 [J]. 稀有 金属材料与工程,2004,33(5):512-514.
- [7] 卫平,万如. 铬硅共沉积及渗后热处理对不锈钢力学性能的影响[J]. 航空材料学报, 1999, 19(1): 51-57.

- [8] 胡赓祥,钱苗根. 金属学 [M]. 上海科学技术出版 社,1980:1-62.
- [9] 曹铁梁, 耿为民, 倪政瑜, 等. 活化剂对 Al-Cr 扩散层中孔穴形成的影响 [J]. 北京科技大学学报, 1996, 18 (10):42-45.

作者地址: 江苏省镇江市学府路 301 号 212013 江苏大学材料学院 Tel: (0511) 8791448

E-mail: luoxm@ujs.edu.cn (罗新民)

(上接第 15 页)

影响不大; 在电弧区域外,电弧只对射流轴线周围的温度分布有影响,比没有电弧时高 $20\sim40$ K; 电弧区域内部气体速度和温度变化剧烈,最高能到 1600 m/s 和 6800 K; 计算得到阴极平均温度 4250 K,阳极平均温度 538 K,阴阳两极温度相差巨大; 在喷涂电流 200 A 的喷枪中,电弧的热功率约为 5111 W。

参考文献:

- [1] 徐滨士,刘世参,等. 表面工程 [M]. 北京:机械工业出版社,2000.102-105.
- [2] Milind Kelkar, Joachim Heberlein. Wire-arc spray modeling [J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2002, 22(1): 1-25.
- [3] 朱子新,等. 高速电弧喷涂雾化气流速度的数学模型 [J]. 中国表面工程, 2002,15(1): 24-25.
- [4] 朱子新,等. 高速电弧喷涂熔滴速度的数值模拟 及试验 [J]. 焊接学报,2002,23(1):5-8.
- [5] 朱子新,等.高速电弧喷涂雾化熔滴传热过程数值分析 I.数学模型及传热参数变化规律 [J]. 焊接学报, 2005, 25(1): 1-5.
- [6] 项建海,等. 高速电弧喷枪流场模拟研究 [J]. 中国表面工程, 2005,18(1):27-29.
- [7] 过增元 ,等. 电弧和热等离子体 [M]. 科学出版社, 1986. 57-58.
- [8] Hsu K C. Study of the free-burning high-intensity argon arc [J]. Appl. Phys, 1983,54(3): 1293-1301.

作者地址:北京清华大学精密仪器与机械系 100084

Tel: (010) 62776385

E-mail: dongruitao99@mails.tsinghua.edu.cn