

不锈钢表面等离子渗钪及渗碳后的抗高温氧化行为

陆小会, 高原, 韦文竹, 张光耀, 王成磊

(桂林电子科技大学, 广西 桂林 541004)

摘要: 研究了 0Cr18Ni9Ti 奥氏体不锈钢等离子渗钪以及渗钪后进行渗碳并在静态空气中的抗高温氧化行为。研究表明: 渗钪合金层厚度为 35 μm , 渗层连续致密无孔洞, 与基体呈冶金结合, 表面物相主要有 Hf、HfC、Hf₂Fe; 渗钪+渗碳层厚度为 100 μm , 渗层弥散分布许多粒状和短棒状碳化物颗粒, 尺寸在 1~2 μm , 主要类型为 MC、M₇C₃、M₂₃C₆ 型。1050, 1100 $^{\circ}\text{C}$ 下氧化时渗 Hf 试样氧化速率约为基材的 1/3、1/8, 而渗 Hf+渗 C 试样约为 1/8、1/25, 随着氧化温度升高时, 氧化速率增大, 增幅及氧化增重均为渗 Hf+渗 C 试样<渗 Hf 试样<基材, 且氧化增重近似符合抛物线规律; 依次渗 Hf 和渗 C 后, 经过高温氧化, 试样表面合金元素降低、Hf 含量升高, 表面剥落得到改善, 氧化缺陷减少、孔洞变小, Hf 起到固化表面氧化物层、提高固溶强化的作用, HfC 等碳化物以及 HfO₂ 可以有效降低氧离子的扩散速率, 显著提高抗高温氧化性能。

关键词: 辉光等离子; 固体渗碳; 奥氏体不锈钢; 渗钪合金层; 抗高温氧化性

中图分类号: TG156.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)08-2026-05

近年来,我国国防工业和经济的迅速发展为高温合金材料提供了更加强劲的市场需求,然而由于生产工艺受限,特殊用途的高温合金材料仍须依赖进口^[1]。由于钪具有高熔点、优异的高温抗氧化性以及较高的综合性价比,为目前新材料研究热点之一。0Cr18Ni9Ti 奥氏体不锈钢综合性能优良,有一定的抗高温氧化性能,因此被广泛应用在热处理设备方面。但是对于较高温(大于 800 $^{\circ}\text{C}$)下的使用,其抗高温氧化性能较差^[2]。本试验采用等离子渗金属技术^[3],在奥氏体不锈钢表面渗钪,形成表面含钪的过渡层+沉积层^[4],之后进行渗碳处理,利用稳定性极好的钪碳化物和铬碳化物,以及钪能够增加钪、铬、镍原子的高温稳定性的特点,形成表面致密、稳定和抗高温氧化的化合物层,以期获得一种新型的高温合金材料。本试验主要进行等离子渗钪+渗碳工艺研究;考察 0Cr18Ni9Ti 奥氏体不锈钢未处理试样(以下称“基材”)、0Cr18Ni9Ti 奥氏体不锈钢等离子渗钪合金层试样(以下称“渗 Hf 试样”)和 0Cr18Ni9Ti 奥氏体不锈钢等离子渗钪后固体渗碳试样(以下称“渗 Hf+渗 C 试样”)在静态空气中高温氧化行为;并对渗钪层、渗碳层及氧化层分别进行形貌、成分、物相等检测分析;讨论钪元素的渗入影响奥氏体不锈钢抗高温氧化性能的作用机理。

1 实验

试验材料为 0Cr18Ni9Ti 不锈钢,尺寸为: 35 mm \times 10 mm \times 4 mm。试验源极为钪板,纯度为 99.99%,尺寸为: 90 mm \times 60 mm \times 5 mm。试验前,首先将试样经过不同型号(320#, 800#, 1000#, 1500#, 2000#)的水磨砂纸打磨并用抛光机抛光,最后用盛有丙酮溶液的超声波清洗机清洗干净,并烘干静置。

采用 DGLT-15 型多功能离子化学热处理炉进行等离子渗钪处理,工艺参数为:极间距 25~30 mm,氩气工作气压 30~35 Pa,保温温度 1100 $^{\circ}\text{C}$,源极电压 790~810 V,保温时间 5 h。工作温度通过 WDL-31 型光电温度计进行测量。等离子渗钪保温时间结束后,将试样随炉缓冷至室温。渗钪后在 SG-T2-15 型井式炉中进行 930 $^{\circ}\text{C}$ 固体渗碳(新旧渗碳剂之比为 1:2),保温时间为 5 h,渗碳结束后将试样随炉缓冷至室温。

将基材、渗 Hf 试样和渗 Hf+渗 C 试样分别置于 SX-5-12 型箱式电阻炉中进行高温氧化实验,气氛为静态空气。将各试样用游标卡尺测定尺寸并记录,然后分别置于预先焙烧至恒重的 25 mL 刚玉坩埚中,盖上坩埚盖,用感量为 0.1 mg 的电子天平称其质量,然后放入箱式电阻炉中进行氧化,其氧化温度分别为

收稿日期: 2015-08-06

基金项目: 国家自然科学基金(51264007);国家自然科学基金青年基金(51201043);广西科学研究与技术开发科技攻关计划项目(桂科攻 12118020-2-2-1);广西信息材料重点实验室项目(桂科能 1210908-10-Z);桂林电子科技大学研究生教育创新计划资助项目(GDYCSZ201433)

作者简介: 陆小会,女,1989年生,硕士生,桂林电子科技大学材料科学与工程学院,广西 桂林 541004, E-mail: skdluxiaohui@163.com

1050, 1100 °C, 每种温度氧化时间分别为 10, 20, 30, 40, 50 h, 然后用坩埚钳取出坩埚, 待其冷却至室温后称重, 并根据公式 $\Delta M = \Delta W/S$ (式中, ΔM 为试样单位面积的氧化增重, 单位 mg cm^{-2} , ΔW 为试样氧化增重, S 为试样的表面积), 计算出 ΔM 。

采用 JEOL/JSM-5610LV 型扫描电镜 (附带能谱仪) 观察渗钆层、渗碳层及氧化层形貌, 并分析渗层成分, 并用 Bruker-axs-D8 型 X 射线衍射仪检测其物相。

2 结果与分析

2.1 渗 Hf 层及渗 Hf+渗 C 后渗层的 SEM 形貌及物相

图 1 为渗 Hf 试样截面 SEM 照片。由图可见渗层厚度约为 35 μm , 基体与渗层之间有一条明显的反应扩散线, 扩散层的出现说明渗层与基体呈良好的冶金结合, 且分布连续、均匀, 无明显孔洞无裂纹^[5]。由图 2 渗 Hf 试样截面 XRD 图谱可知, 渗 Hf 试样表面物相主要有 Hf、HfC、Hf₂Fe。这是由于 Hf 是强碳化物形成元素, Hf 可以从不锈钢基体中 Cr 的碳化物中置换出 Cr, 然后与 C 作用形成 HfC。其中 HfC 是超高温材料, 其硬度、熔点高, 稳定性好。表面生成的金属间化合物 Hf₂Fe 为 Laves 相^[6], Laves 相一般作为高温结构材料出现在复杂成分的耐热钢中, 是现代耐热钢中的一个强化相, 而渗钆层的表面会部分沉积一层 Hf 单质, 故出现 Hf 相。



图 1 渗 Hf 试样截面 SEM 照片

Fig.1 SEM morphology of the Hf-alloyed layer

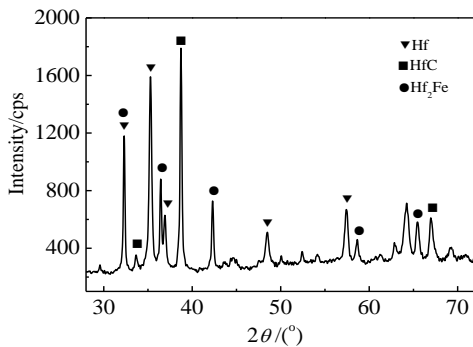


图 2 渗 Hf 试样截面 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of Hf-alloyed layer

图 3 为渗 Hf+渗 C 试样截面 SEM 照片。由图可见渗碳层厚度达到 100 μm 以上, 渗层截面有许多弥散分布且均匀、细小的碳化物颗粒, 形态主要为粒状和短棒状, 其尺寸在 1~2 μm 范围, 因为渗碳层是在原渗钆层的基础上形成, 故与不锈钢基体结合牢固。

图 4 为渗 Hf+渗 C 试样表面 XRD 图谱。可见表面碳化物的主要类型为含 Hf 的 MC 型碳化物, 含 Cr 的 M₇C₃、M₂₃C₆ 型碳化物。碳化物的析出有利于基体强度、硬度的提高, 同时也是高温合金重要的一种强化相^[7]。此外还生成了钆的化合物 Fe₂Hf、HfO₂, 其中 HfO₂ 生成可能是由于渗碳过程中钆原子与水分子中的氧反应 (渗碳罐封口的封泥中含有水)。

2.2 不同试样氧化增重分析

图 5a, 5b 分别为 1050, 1100 °C 下各试样的氧化增重曲线^[8], 可见各试样在同样的氧化时间内, 随着温度升高氧化增重增大; 在同样的氧化温度内, 随着时间增加氧化增重增大, 其变化规律均为基材 > 渗 Hf 试样 > 渗 Hf+渗 C 试样。这表明每经过一次工艺处理, 试样的氧化增重明显减少, 抗高温氧化性得到提高。由图 5 可以看出各试样氧化增重曲线均近似符合抛物线规律^[9], 表达式为:

$$\Delta M^2 = K_T t + B \tag{1}$$

式 (1) 中: k_T 为氧化速率, 单位为 $\text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{h}^{-1}$;

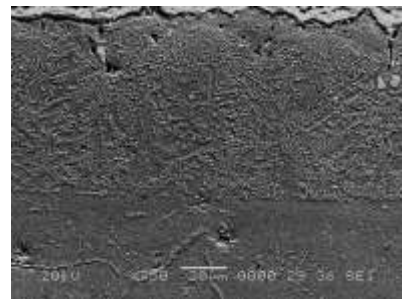


图 3 渗 Hf+渗 C 试样截面 SEM 照片

Fig.3 SEM morphology of the Hf+C alloyed layer

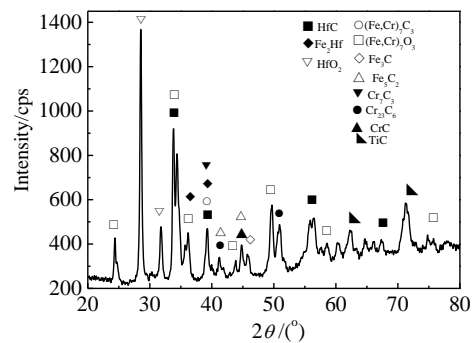


图 4 渗 Hf+渗 C 试样截面 XRD 图谱

Fig.4 XRD pattern of Hf+C alloyed layer

t 为时间, 单位为 s ; B 为常数。

根据式(1), 可以用origin软件拟合出各试样在 1050和1100 °C氧化的抛物线方程, 如表1所示。由表1可见, 在1050和1100 °C氧化时, 基材氧化速率分别是 45.60263和256.7007 $\text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{h}^{-1}$; 渗Hf试样氧化速率分别是14.34831和32.60743 $\text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{h}^{-1}$, 约为基材的 1/3、1/8; 渗Hf+渗C试样氧化速率分别是5.61009和 10.46543 $\text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{h}^{-1}$, 约为基材的1/8、1/25, 渗Hf试样的1/2.5和1/3。氧化速率与氧化增重成正比, 且氧化速率也是基材>渗Hf试样>渗Hf+渗C试样, 当氧化温度升高时, 氧化增重加快, 氧化速率增大, 增幅为渗Hf+渗C试样最小, 渗Hf试样次之, 基材最大。

2.3 高温氧化后表面形貌、物相及成分

图 5a, 5b 分别为 1050、1100 °C下各试样的氧化增重曲线, 可见各试样在同样的氧化时间内, 随着温度升高氧化增重增大; 在同样的氧化温度内, 随着时间增加氧化增重增大, 其变化规律均为基材>渗 Hf 试样>渗 Hf+渗 C 试样, 图 6 和图 7 分别为各试样在 1050 °C氧化 50 h 的表面 SEM 照片和 XRD 图谱。从图 6a 中可见, 基材在 1050 °C下氧化 50 h 后, 氧化膜表面很疏松、凹凸不平, 剥落比较严重, 存在大量的裂缝与孔洞。说明高温时表面氧化膜已经破裂、氧化物颗粒聚集长大, 氧气进入内部形成较深层的氧化。由图 7a 可见, 表面的 Cr 元素流失严重, 已经逐步被 Fe 代替, 可见此时 Cr 的氧化膜中的 Cr 产生扩散, 失去与氧的结合, 氧化层被破坏。部分 Fe 原子进入 Cr 的氧化膜中, 形成 Fe 的氧化物, 使得 Cr 的氧化膜的致密性和结合力下降^[10], 可见此高温氧化状态下, Cr

的氧化物已经失去保护作用。

从图6b中可见, 渗Hf试样在1050 °C下氧化50 h后, 试样表面比较平整致密, 均匀散布着少量小孔洞, 整体形貌完整, 凹凸不平的现象较基材好得多^[11]。从图7b可见, 表面物相主要为 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 HfO_2 、 Fe_2Hf 、 HfC 以及Fe单质, 表面的氧化物相、碳化物相和金属间化合物相起到了很好的抗氧化作用, 能够明显改善高温

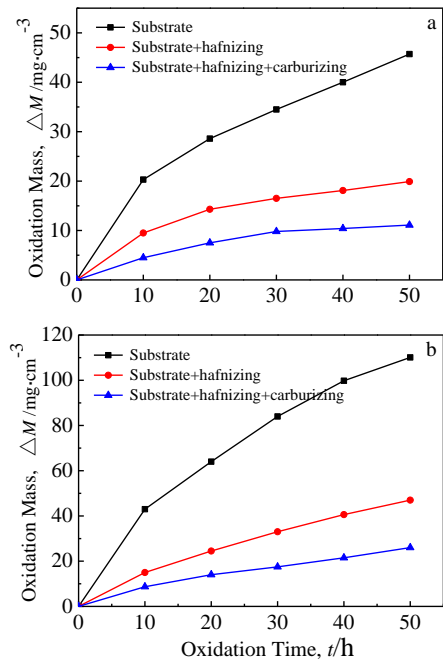


图 5 不同温度下各试样的氧化增重曲线

Fig.5 Oxidation curves of samples at different temperatures: (a) 1050 °C and (b) 1100 °C^[8]

表 1 各试样在 1050 和 1100 °C氧化的抛物线方程

Table 1 Oxidation parabolic equation of samples at 1050 and 1100 °C

| Sample | 1050 °C | 1100 °C |
|---------------------------------|------------------------|--------------------------|
| Substrate | $45.60263t - 26.12571$ | $256.70071t - 483.55619$ |
| Substrate+hafnizing | $14.34831t - 39.35952$ | $32.60743t - 57.21571$ |
| Substrate+hafnizing+carburizing | $5.61009t - 13.03714$ | $10.46543t + 10.84762$ |

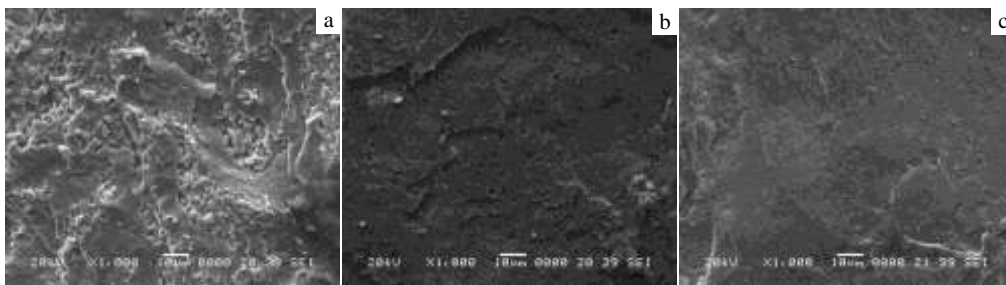


图 6 各试样在 1050 °C氧化 50 h 的表面 SEM 照片

Fig.6 SEM micrographs of samples' surfaces oxidized at 1050 °C for 50 h: (a) substrate, (b) substrate+hafnizing, and (c) substrate+hafnizing+carburizing

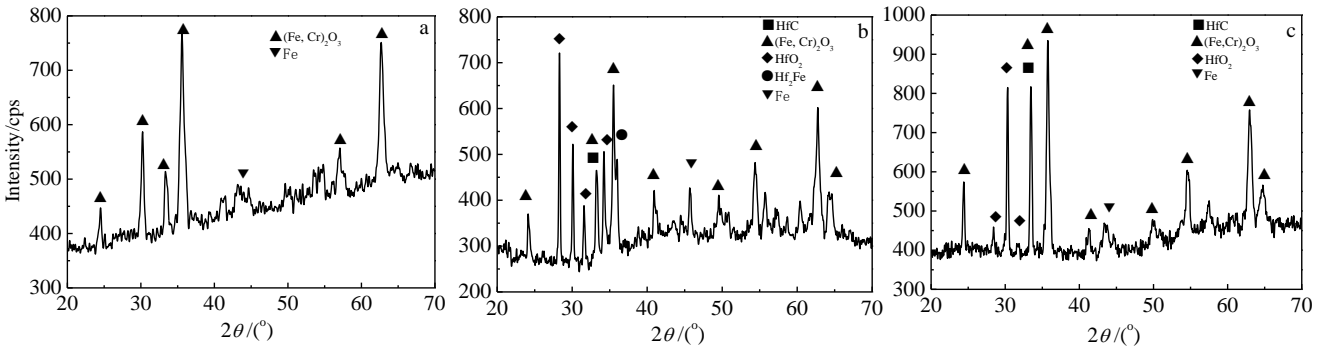


图 7 各试样在 1050 °C 氧化 50 h 的表面 XRD 图谱

Fig.7 XRD patterns of samples' surfaces oxidized at 1050 °C for 50 h: (a) substrate, (b) substrate+hafnizing, and (c) substrate+hafnizing+carburizing

氧化后的表面剥落状况。其中表面的 Hf、HfC 以及 Fe₂Hf 均为良好的热障材料^[12]，能够在高温氧化初期时就立即形成一层抗高温、耐热性好的 HfO₂ 氧化层，这层氧化膜可以有效地降低氧离子的扩散速度，使得氧化速度得到有效地减慢，阻碍了氧向基体的进一步侵入，并且 Hf 有阻止 Cr 原子扩散的作用，使得 Cr 的氧化物比较稳定，致密性提高，一定程度上起到保护表面的作用^[13]。

从图 6c 中可以看出，渗 Hf+渗 C 试样在 1050 °C 下氧化 50 h 后，表面平整致密，几乎看不到明显孔洞与裂纹。由图 7c 可见，此时的相结构主要组成为：HfC、HfO₂ 和 Cr₂O₃。由于渗 Hf 后再渗 C，表面形成了较多的、致密的 HfC 等碳化物，高稳定性碳化物在高温和应力长期作用下不易聚集长大，碳化物和基体之间不易在高温下因原子扩散而发生再分配，提高合金的热强性，大大提高材料的热性能。当经过长时间的高温氧化时，HfC 部分可氧化为更稳定性的 HfO₂，因 HfO₂ 为萤石结构^[10]、结构致密且稳定性强，进一步提高了材料的抗氧化性能，有效地阻碍了氧对基材的侵蚀，使得氧原子难以向内进行扩散。

图 8 为各试样在 1000 °C 氧化 50 h 的表面元素含量对比图。由图可见，经过 50 h 氧化处理后，渗 Hf 和渗 Hf+渗 C 试样表面的 C、Ti、Cr、Ni、Fe 等原子含量较基材有所降低，O 含量基本未变化，渗 Hf+渗 C 试样表面的 Hf 原子含量提高较大。其一方面是因为渗 Hf 时表面的离子轰击使得表面的 C、Ti、Cr、Ni、Fe 略有减少，另外在高温氧化时，表面的氧分子经过碰撞发生物理吸附并形成化学键，氧的化学吸附和溶解于基体导致了氧化物成核并横向成膜层，此时形成 Hf、Cr、Fe 的氧化物，因为氧化物的比容较大，产生表面应力，并对外膨胀^[14]。当温度超过氧化物的承受范围便会发生氧化膜破裂，此时氧原子会沿着裂纹和氧化层晶界向内渗透，同时会发生金属阳离子向外扩散和氧离子向里扩散的现象，这样使得氧化膜逐渐失去保护

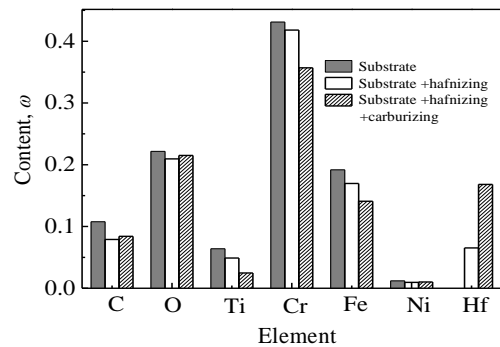


图 8 各试样在 1000 °C 氧化 50 h 的表面元素含量对比图

Fig.8 Surface element content comparison of samples oxidized at 1000 °C for 50 h

性。在此过程中消耗了部分 C、Ti、Cr、Ni、Fe 元素，进而使得表面含量进一步减低。在此过程中，Hf 原子与表面层中氧原子形成氧化物，替代部分 Cr 氧化物的作用，起到了明显降低表面氧化的作用。另外高温氧化后渗 Hf 及渗 Hf+渗 C 试样表面的 C、O 含量相对基材减少，即合金元素总量增加，这可能由于加入 Hf 可以提高原子间结合力，产生点阵畸变，降低堆垛层错能，阻止了原子扩散，起到固溶强化作用。而渗 Hf+渗 C 试样表面 Hf 元素含量升高，促使稳定性较高的 HfC 以及 HfO₂ 形成，进一步增强其抗高温氧化性能。由此可见奥氏体不锈钢经过渗 Hf 及渗 Hf+渗 C 处理后抗高温氧化性能均有较大提高。

3 结 论

1) 渗钆合金层厚度为 35 μm，渗层连续致密，无明显孔洞裂纹，与基体呈冶金结合，表面物相主要有 Hf、HfC、Hf₂Fe；渗钆+渗碳层厚度达到 100 μm 以上，渗层截面弥散分布许多粒状和短棒状碳化物颗粒，尺

寸在 1~2 μm 。表面碳化物的主要类型为含 Hf 的 MC 型和含 Cr 的 M_7C_3 、 $M_{23}C_6$ 型。

2) 1050, 1100 $^{\circ}\text{C}$ 下氧化时渗 Hf 试样氧化速率分别约为基材的 1/3、1/8, 渗 Hf+渗 C 试样氧化速率分别约为基材的 1/8、1/25, 渗 Hf 试样的 1/2.5 和 1/3; 随着氧化温度升高时, 氧化增重加快, 氧化速率增大, 增幅及氧化增重均为渗 Hf+渗 C 试样<渗 Hf 试样<基材, 且氧化增重近似符合抛物线规律。

3) 基体依次经过渗钎及渗碳, 高温氧化后表面剥落得到改善, 表面缺陷分布减少、孔洞变小, 表面合金元素依次降低、Hf 含量升高。Hf 的固溶强化作用阻止合金元素向外扩散, 表面的 HfC 等碳化物以及 HfO_2 有效地降低了氧离子的扩散速率, 阻碍了氧对基材的侵蚀, 抗高温氧化性能显著增强。

参考文献 References

- [1] Han Jiecai(韩杰才), Xu Li(徐 丽), Wang Baolin(王保林) *et al.* *Journal of Solid Rocket Technology*(固体火箭技术)[J], 2006, 28(4): 289
- [2] Xie Xishan(谢锡善). *Materials for Mechanical Engineering* (机械工程材料)[J], 2004, 28(1): 2
- [3] Xu Zhong(徐 重). *Plasma Surface Metallurgy*(等离子表面冶金学)[M]. Beijing: Science Press, 2008: 73
- [4] Xu Zhong(徐 重), Zhang Yanmei(张艳梅), Zhang Pingze(张平则). *Heat Treatment*(热处理)[J], 2009, 24(1): 1
- [5] Cai Hangwei(蔡航伟), Gao Yuan(高 原), Ma Zhikang(马志康). *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*(真空科学与技术学报)[J], 2013, 33(11): 1133
- [6] Zhang Yonggang(张永刚). *Intermetallic Compounds of Structural Materials*(金属间化合物结构材料)[M]. Beijing: Defense Industry Press, 2001: 21
- [7] Li Jifu(李箕福), Wang Yishan(王移山), Xue Chunyue(薛春月). *Welding 100 Q on Stainless Steel and Corrosion Resistant Alloys*(不锈钢及耐蚀耐热合金焊接 100 问)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000: 19
- [8] Yuan Lin(袁 琳), Gao Yuan(高 原), Zhang Wei(张 维). *Cemented Carbide*(硬质合金)[J], 2012, 29(01): 15
- [9] Cai Hangwei(蔡航伟), Gao Yuan(高 原), Yuan Lin(袁 琳). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(05): 97
- [10] Li Tiefan(李铁藩). *High Temperature Oxidation and Hot Corrosion of Metal*(金属高温氧化和热腐蚀)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 16, 64, 108
- [11] Cai Hangwei(蔡航伟), Gao Yuan(高 原), Ma Zhikang(马志康). *Materials Review*(材料导报)[J], 2014, 28(5): 97
- [12] Zhen Baolin(甄宝林), Zhang Shaojin(张绍津). *Journal of Iron and Steel Research Institute*(钢铁研究总院学报)[J], 1981, 1(1): 15
- [13] Zheng Yunrong(郑运荣). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 1986, 22(2): 31
- [14] Zheng Yunrong(郑运荣), Cai Yulin(蔡玉林), Ruan Zhongci(阮中慈). *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2006, 26(3): 15

High-temperature Oxidation Behavior of Austenite Stainless Steel with Plasma Surface Hafnizing and Carburization

Lu Xiaohui, Gao Yuan, Wei Wenzhu, Zhang Guangyao, Wang Chenglei
(Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: High-temperature oxidation resistance in static air of 0Cr18Ni9Ti stainless steel (substrate for short), and that of the substrates after hafnizing process and hafnizing+carburizing process were investigated. The results show that the Hf-alloyed layer of 35 μm in thickness is continuous and dense with no holes. It combines with the matrix as a metallurgical bond, whose surface phase is Hf_2Fe , HfC and Hf; however, the Hf+C layer is 100 μm in thickness, many granular and short rod carbide particles with sizes 1~2 μm distribute dispersively, and the main types are MC, M_7C_3 and $M_{23}C_6$. The oxidation rate of the Hf-alloyed sample at 1050 $^{\circ}\text{C}$ and 1100 $^{\circ}\text{C}$ is just 1/3 and 1/8 of that of the substrate, respectively, while that of the Hf+C layer sample is its 1/8 and 1/25, respectively. The oxidation rate increases as the temperature rises, the rate and oxidation mass is in the order of Hf+C layer sample < Hf-alloyed sample < substrate, and the oxidation mass obeys the parabolic law. After hafnizing and carburizing followed by high-temperature oxidation, the surface alloying element content declines, Hf content increases, surface flaking improves, oxidation defects decrease and holes turn smaller. Hf can solidify the surface oxide layer and improve solid solution strengthening. Carbide particles including HfC and oxides such as HfO_2 can reduce the diffusion rate of oxygen ions and improve the oxidation resistance markedly.

Key words: double glow plasma; carburization; austenitic stainless steel; Hf-alloyed layer; high-temperature oxidation behavior

Corresponding author: Gao Yuan, Ph. D., Professor, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, P. R. China, E-mail: gaoyuanguilin@126.com