

反应温度及时间对奥氏体不锈钢渗铬层组织结构的影晌

李龙博^{1,2}, 李争显^{1,2}, 刘林涛², 何 飞²

(1. 东北大学, 辽宁 沈阳 110006)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘 要: 利用固体粉末包埋技术对 316H 奥氏体不锈钢进行了 1090 °C 保温 0.5~20 h 和 750~1150 °C 保温 10 h 的化学热处理, 研究了不同工艺参数对渗铬层组织结构和耐磨性的影响。通过光学金相显微镜 (OM), 扫描电镜 (SEM), 能谱仪 (EDS) 以及 X 射线衍射仪 (XRD) 等分析手段, 研究了保温时间和反应温度对渗铬层的微观组织结构的影响规律, 使用摩擦磨损试验机研究了不同工艺参数对渗铬层耐磨性的影响。结果表明: 反应温度对渗铬层的厚度影响显著, 在同一温度下进行渗铬, 渗铬层的厚度与渗铬时间呈抛物线关系; 渗铬层主要由 Cr_{23}C_6 、 Cr_2C 和 $\alpha\text{-Fe-Cr}$ 固溶体组成, 在渗铬过程中, 首先在试样表面形成碳铬化合物层, 随着反应温度提高或保温时间延长, 在碳铬化合物层下会生成 $\alpha\text{-Fe-Cr}$ 固溶体层, 进一步提高反应温度和保温时间, 碳铬化合物层逐渐消失。渗铬后试样的耐磨性明显提高, 且在相同温度下渗铬, 保温时间短的耐磨性好; 相同保温时间, 反应温度低的耐磨性好。

关键词: 奥氏体不锈钢; 固体粉末包埋渗; 渗铬层; 微观组织结构, 耐磨性

中图分类号: TG174.445

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)05-1743-10

目前随着核电技术的发展, 第 4 代核反应堆快中子反应堆在发电时, 资源利用率远高于第 3 代压水堆^[1-6], 一方面消耗易裂变燃料, 另一方面产生新的易裂变燃料, 而且生产多于消耗, 快堆中燃料理论上可以实现无限次循环, 从而达到铀资源利用率 100%。但考虑到燃料后处理以及制造过程中的损耗, 快堆中燃料利用率可以达到 60%~70%, 比起压水堆, 铀资源的利用率可以提高 60~70 倍。如图 1 所示, CEFR 堆芯包括 81 盒燃料组件, 3 盒补偿组件和 2 盒调节棒组件, 堆芯外有 336 盒不锈钢反射层组件, 230 盒屏蔽组件和 56 个乏燃料组件初级贮存位置^[7]。

快堆中冷却剂温度达到约 500 °C, 因此选用的结构材料需要有优良的高温强度和抗蠕变能力, 压水堆中常用的 304L 与 316L 无法满足在高温下的性能要求。在借鉴各国经验的基础上, 经过一系列实验, CEFR 选用了 304H 和 316H 作为反应堆中的承压结构材料。304H 和 316H 中碳含量在 0.06~0.08, 使得材料在高温钠介质环境条件下保持强度与热稳定性, 还可以避免过高碳含量形成高铬碳化物造成局部贫铬, 造成材料晶间腐蚀^[8, 9]。

304H 和 316H 不锈钢均属于奥氏体不锈钢, 具有较好的耐蚀性、耐热性以及良好的加工性能, 广泛应用于石油化工、冶金、建材等行业, 但是此类不锈钢的强度普遍较低, 耐磨性较差, 难以在快堆环境中长期应用。为提高奥氏体不锈钢的耐磨性能, 研究者通常采用渗碳、渗氮、渗铬等方法在不锈钢表面形成硬化层, 但渗碳、渗氮的方法得到的硬化层厚度较薄, 难以满足在快堆环境中长期服役的条件, 相比而言渗铬可以得到较厚的硬化层且具有较好的稳定性和耐磨性。

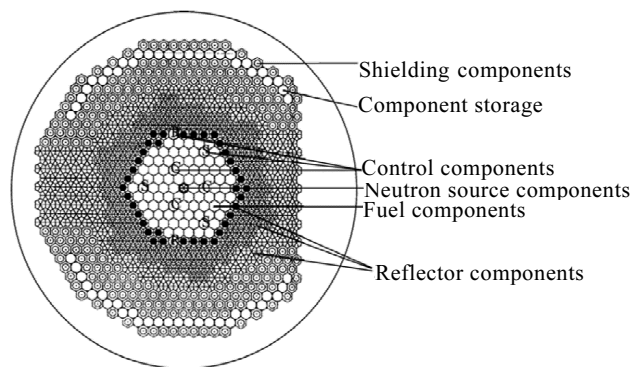


图 1 CEFR 堆芯

Fig.1 CEFR core arrangement^[7]

收稿日期: 2020-08-04

基金项目: 陕西省自然科学基金 (2019JQ-940); 面向苛刻环境的材料制备与防护技术工业和信息化部重点实验室 (南京航空航天大学) 开发课题基金 (XCA19013-01)

作者简介: 李龙博, 男, 1995 年生, 硕士生, 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016, E-mail: 372571006@qq.com

表面渗铬的方法主要有固体粉末包埋法、盐浴法、气体渗铬、等离子渗铬法等，盐浴法、气体渗铬法以及等离子渗铬法得到的渗铬层厚度较薄，难以满足在快堆环境中的服役条件，且难以批量化生产大型零件，而固体粉末包埋法操作简单，对生产设备的要求低，得到的渗层厚度大，成本低，适合大批量生产大型零件。固体粉末包埋法是一种化学热处理渗铬方法^[10,11]。广大研究者对此进行了大量研究，如钟涛等^[12]使用包埋法在 P110 钢表面制备了渗铬层，显著提高了了钢的耐磨性，林乃明等^[13]在 P110 钢表面制备了稀土改性的渗铬层，明显提高了渗层的厚度与硬度。Z. B. Wang 等^[14]在低碳钢表面进行了机械摩擦处理，提高了表面的粗糙度，从而使铬元素更容易向内扩散，得到了更厚的渗层，且渗层表面的晶粒尺寸达到 9 nm。唐相国等^[15]在渗铬剂中添加了不同的稀土氧化物，采用固体包埋法在 GCr12 钢表面制备了渗铬层，发现 Cr-La 渗层韧性和结合强度最好，Cr-Y 渗层表面硬度最大。张海军^[16]研究了添加纳米 Al₂O₃ 颗粒后改性的铬渗层，发现 Cr 涂层晶粒明显得到细化，促进了保护性氧化物形成元素 Cr 沿晶界向氧化前沿的快速扩散，有利用保护性 Cr₂O₃ 氧化膜的快速形成，降低初期氧化速度。铬与其他元素的共渗也是现在的一个研究热点，铬钒共渗的渗层具有较高的硬度与耐磨性，其抗氧化性与耐蚀性也优于单一渗层^[17]。铬铝共渗渗层中主要相为(Fe, Cr)₃Al，渗层的抗氧化性与抗腐蚀性优秀^[18-20]。铬钛共渗得到了由碳铬化物和碳化钛组成的复合渗层，其耐磨性优于单渗层^[21]。铬氮共渗得到主要由 CrN 和 Cr₂N 组成的渗层，其硬度比渗铬层及渗氮层都要高^[22]。

综上可知，粉末包埋渗铬能在不锈钢表面得到性能优异的硬化层提高基体的耐磨性，并且制备工艺稳定，适合生产应用，但目前为止，研究主要集中在对于渗铬工艺的研究。因此通过对反应温度和保温时间的调控，研究了 316H 奥氏体不锈钢表面渗铬层的形成规律及微观组织结构特征。

1 实 验

使用的基材为 316H 奥氏体不锈钢，成分如表 1 所示。将材料加工为 15 mm×15 mm×3 mm 的试样，如图 2 所示。

试验中使用的渗铬剂由铁铬粉、氧化铝与碘化铵组成。使用固体粉末包埋法对 316H 奥氏体不锈钢基体进行渗铬处理，图 3 为包埋的示意图。按如图方法包埋后放入马弗炉中，分别在 1090 ℃下进行 0.5、3、6、9、12、15、20 h 的渗铬实验，研究保温时间对渗层的影响，在 750 ℃/10 h、850 ℃/10 h、950 ℃/10 h、1050 ℃/10 h、1150 ℃/10 h 条件下进行渗铬实验，研究反应温度对渗层的影响。

使用光学显微镜对试样截面形貌进行观察分析；采用 X 射线衍射仪对渗层的物相进行表征；采用场发射扫描电子显微镜分析渗层截面形貌；使用能谱仪（EDS）测试分析渗层截面的成分。使用摩擦磨损试验机在室温、干燥环境下对试样进行摩擦磨损实验，使用直径为 4 mm 的氧化铝陶瓷珠作为对磨副，摩擦半径 1 mm，载荷 1 kg，转速 500 r/min，运行时间 30 min。

表 1 316H 奥氏体不锈钢元素含量

Table 1 Element content of 316H austenitic stainless steel (ω/%)

C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S	Mo	Fe
0.04~0.10	≤2.00	≤0.75	16.0~18.0	10.0~14.0	≤0.045	≤0.03	2.0~3.0	Bal.

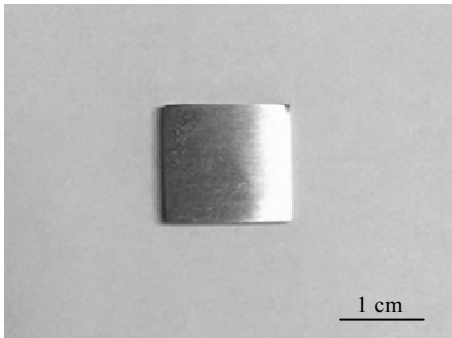


图 2 316H 奥氏体不锈钢试样照片
Fig.2 Photograph of 316H austenitic stainless steel

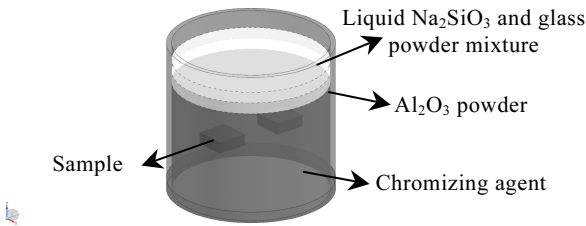


图 3 包埋方法示意图
Fig.3 Schematic illustration of pack cementation method

2 结果与讨论

2.1 渗铬时间对渗铬层的影响

图 4 是 1090 ℃ 下不同时间渗铬试样的宏观形貌。由图可见，保温时间为 0.5 h 时，涂层呈淡灰色无金属光泽状，厚度较薄，仍见基体金属光泽。随着保温时间的延长（3~12 h），渗层变得更加均匀致密，且金属光泽消失。保温 15 和 20 h 时，渗层表面主要为灰色区域但边缘处出现银白色具有金属光泽的部分，如图 4f、4g 所示。

图 5 是 1090 ℃ 下渗铬不同时间试样的截面形貌。可以观察到渗层厚度均匀、连续、致密，界面清晰，渗层与基体之间结合良好。保温时间为 0.5 h 时，在不锈钢基体表面已经形成了 8.88 μm 厚的涂层，随着时间的延长（0.5~12 h），涂层的厚度显著增加，12 h 时涂层厚度达到了 100.8 μm，但 12 h 后渗层厚度增加非常缓慢。

表 2 是 1090 ℃ 条件下保温 0.5~20 h 渗铬的时间与涂层厚度的数据总结，对表中数据进行拟合，结果如图 6 所示。可以发现在 1090 ℃ 下所得渗铬层厚度与时间呈抛物线关系（ X 为渗铬层厚度， t 为时间）：

$$X = k\sqrt{t} \quad (1090\text{ }^{\circ}\text{C}\text{ 下计算得 } k=27.726\text{ }\mu\text{m}/\sqrt{\text{h}})$$

图 7 是 1090 ℃/0.5 h 的渗铬试样的截面 EDS 线扫描与面扫描结果，发现线扫描中 Cr 元素在渗层表面处有明显富集现象，而在表面处几乎检测不到 Fe 元素，Cr 富集区下方存在 Fe/Cr 扩散层。面扫描结果显示在 Cr 富集区 C 元素的含量也存在富集的现象，因此渗层表面主要由 Cr 与 C 元素组成，Fe/Cr 扩散区中几乎没有 C 元素存在，且 Fe 与 Cr 的含量较为接近，该区域应主要由 Fe 和 Cr 元素构成。因此 1090 ℃/0.5 h 的渗铬试样的渗铬层由两层组成，表层主要由 Cr 与 C 元素组成，扩散层主要由 Fe 与 Cr 元素组成，扩散层中可以观察到由互扩散造成的 Kirkendall 孔洞。

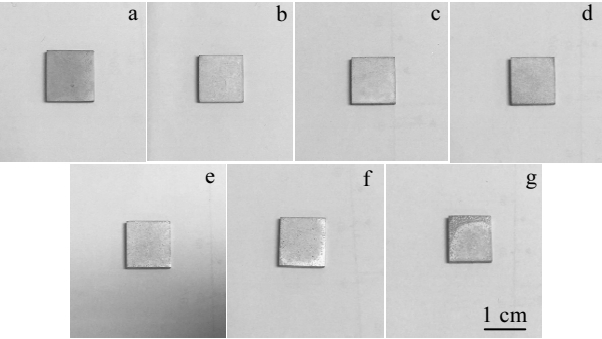


图 4 渗铬试样在 1090 ℃ 保温不同时间的表面形貌

Fig.4 Surface appearance of the chromizing specimens heated at 1090 °C holding for 0.5 h (a), 3 h (b), 6 h (c), 9 h (d), 12 h (e), 15 h (f) and 20 h (g)

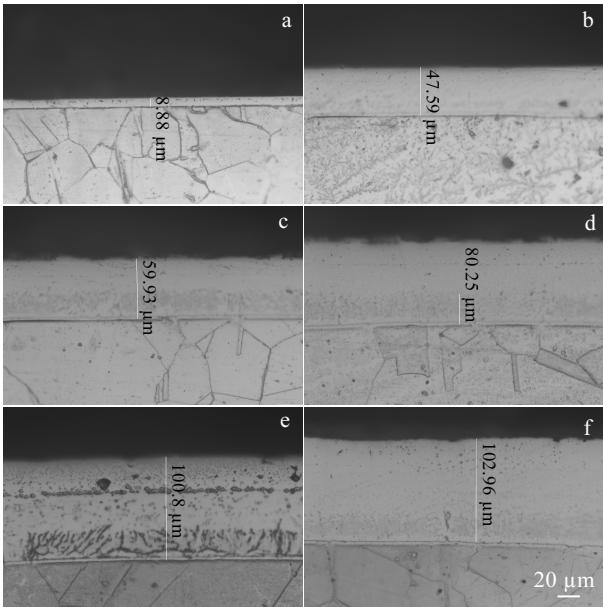


图 5 渗铬试样在 1090 ℃ 保温不同时间的截面金相照片

Fig.5 OM images of specimens cross section heated at 1090 ℃ for 0.5 h (a), 3 h (b), 6 h (c), 9 h (d), 12 h (e) and 15 h (f)

表 2 316H 奥氏体不锈钢在 1090 ℃ 下渗铬层厚度与渗铬时间的关系

Table 2 Relationship between thickness (X) and chromizing time (t) of 316H austenitic stainless steel heated at 1090 ℃

t/h	0.5	3	6	9	12	15	20
$X/\mu\text{m}$	8.88	47.59	69.93	80.25	100.8	102.96	115.94

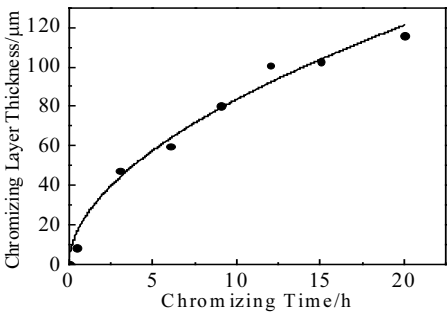


图 6 316H 奥氏体不锈钢在 1090 ℃ 下渗层厚度与渗铬时间的数据拟合

Fig.6 Fitting of thickness and chromizing time of 316H austenitic stainless steel heated at 1090 ℃

图 8 是 1090 ℃/6 h 渗铬试样的截面 EDS 线扫描与面扫描结果，发现在渗层表面处存在 Cr/C 元的富集层，且富集区中几乎检测不到 Fe 元素的存在，富集区与基

体间存在 Fe/Cr 扩散区, 扩散区中 Cr 与 Fe 的分布较为均匀, 与保温 0.5 h 相比, 表面的 Cr/C 富集区厚度几乎没有变化, 而 Fe/Cr 扩散区的厚度有明显的增加, 因此可以得出在渗铬过程中表面 Cr/C 富集区首先生成, 随着保温时间延长, 在富集区下方生成 Fe/Cr 扩散层, 且随着保温时间继续延长, Fe/Cr 扩散区的厚度增加。

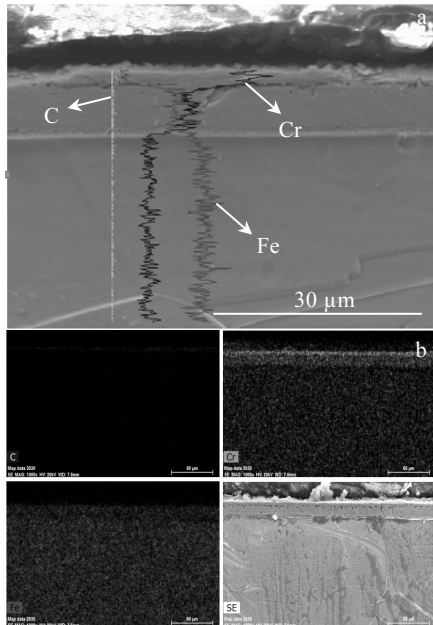


图 7 试样在 1090 °C 保温 0.5 h 的截面 EDS 线扫描及面扫描
Fig.7 EDS line scan (a) and mapping (b) of specimen cross section heated at 1090 °C for 0.5 h

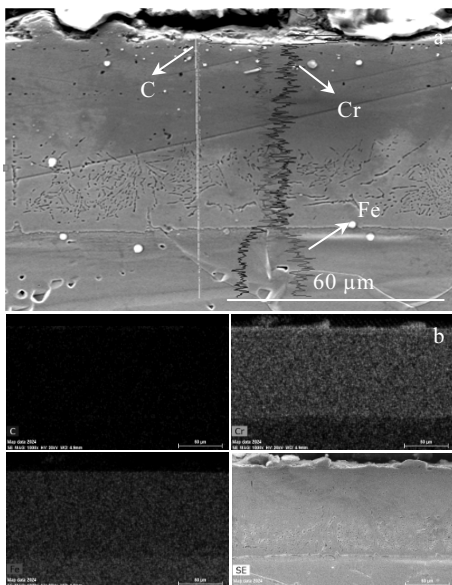


图 8 试样在 1090 °C 保温 6 h 的截面 EDS 线扫描及面扫描
Fig.8 EDS line scan (a) and mapping (b) of specimen cross section heated at 1090 °C for 6 h

图 9 是 1090 °C/12 h 渗铬试样界面的 EDS 线扫描与面扫描结果, 对比保温 0.5 与 6 h 的试样, 渗层表面已很难观察到富集区的存在, 渗层分层的现象也基本消失, 此时渗层主要由 Fe/Cr 扩散层组成, 渗层中 Fe、Cr 的分布较为均匀。在保温时间达到 12 h 时, 渗层表面灰色无金属光泽区域周围出现了呈银白色具有金属光泽的部分, 因此可以推断表面灰色无金属光泽部分主要由 Cr、C 组成, 银白色具有金属光泽部分主要由 Cr、Fe 组成。

图 10 是 1090 °C 保温不同时间的渗铬表面 XRD 图谱。从图谱中可以看出, 渗层表面的 Cr/C 富集区物相主要为 Cr_2C 、 Cr_{23}C_6 。

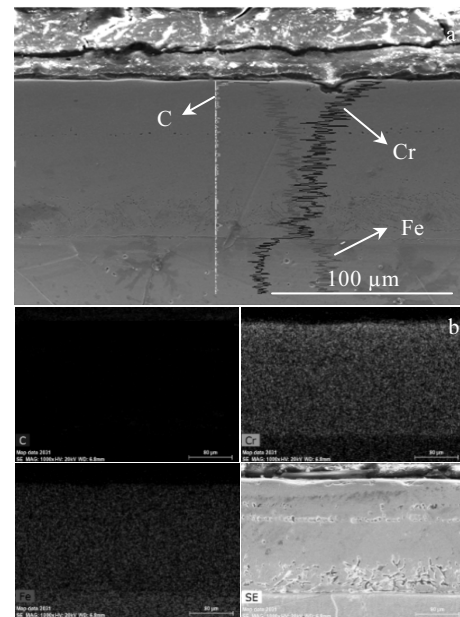


图 9 试样在 1090 °C 保温 12 h 的截面 EDS 线扫描及面扫描
Fig.9 EDS line scan (a) and mapping (b) of specimen cross section heated at 1090 °C for 12 h

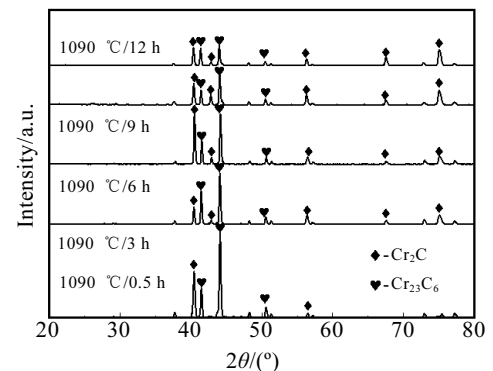


图 10 在 1090 °C 保温不同时间的试样表面 XRD 图谱
Fig.10 XRD patterns of specimen surface heated at 1090 °C for different time

结合 EDS 与 XRD 的分析结果, 渗层表面富集区 C 和 Cr 原子含量非常高, 在 1090 °C 的高温条件下, 奥氏体相属于亚稳定相, 渗铬过程中易发生分解^[23-25], 其中 C 原子向试样表面发生了迁移, 在表面处形成了一层富碳层, 随着渗铬过程的进行, 试样表面富集的部分 C 原子与扩散渗入试样表面的 Cr 原子发生了反应形成碳铬化物。随着保温时间的延长, 可以发现渗铬层中的 Fe 和 Cr 原子出现了明显的分层富集现象, 可以看到 Cr 原子含量在靠近表面的铬碳化物层一侧明显高于靠近基体一侧, 这说明铬碳化物层的形成对 Cr 原子的扩散起到了抑制作用^[25]。在碳铬化物层和基体之间 Cr 和 Fe 原子的分布较为均匀且含量接近, 可能是由于 Fe 和 Cr 原子的原子直径比较接近, 渗入基体中的 Cr 原子在高温固溶作用下, 代替基体中奥氏体相中晶格空位, 形成了 Fe-Cr 置换固溶体。当渗层达到一定厚度时, 活性 Cr 原子几乎无法再向基体内扩散, 此时继续延长保温时间时, 渗层厚度的增长极为缓慢, 由于碳铬化物中存在 C 原子的富集, 与碳铬化物下方形成了 C 原子的浓度梯度, 导致 C 原子又向内扩散, 表面的碳铬化物相随着保温时间的延长而减少。

2.2 反应温度对渗铬层的影响

图 11 是试样分别在不同反应温度下保温 10 h 的包埋渗铬的宏观形貌。从图中可以看出, 750 °C/10 h 的试样表面几乎没有生成渗铬层, 仍然可以看到金属色泽。850 °C/10 h 的试样表面可以观察到有很薄一层渗铬层, 仍能透过渗铬层隐约看到基体的金属光泽。反应温度提高到 950 和 1050 °C 时, 保温 10 h 可以在基体表面观察到一层呈灰色无金属光泽的致密保护层, 当温度达到 1150 °C 保温 10 h 可以看到灰色部分显著缩小并且有呈银白色具有金属光泽的区域出现。

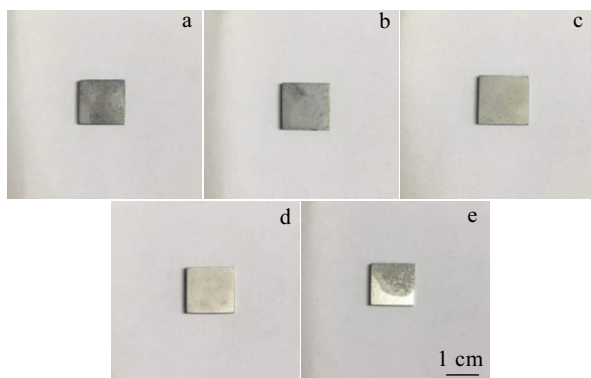


图 11 渗铬试样在不同反应温度下保温 10 h 的表面形貌
Fig.11 Surface appearance of chromizing specimen heated at 750 °C (a), 850 °C (b), 950 °C (c), 1050 °C (d), 1150 °C (e) holding for 10 h

图 12 是光学金相显微镜观察 850~1150 °C 的试样截面的照片。850 °C/10 h 的试样表面出现了小于 1 μm 渗铬层, 950 °C/10 h 渗铬层与基体之间有了清晰的界面, 渗铬层厚度达到 6 μm 左右, 而温度升高至 1050 °C 及以上时, 渗层厚度明显增加。当渗剂中 Cr 原子浓度一定时, 反应温度的微小提升都会明显提高渗层厚度^[26]。

反应温度与渗层厚度的关系拟合曲线如图 13 所示。可以看到反应温度与渗层厚度之间大约呈指数函数关系, 渗层厚度随着温度的增加快速增长。

使用电子扫描显微镜中的能谱仪对 950~1150 °C 的渗铬试样进行了 EDS 线扫描及面扫描分析。图 14 为 950 °C/10 h 渗铬试样的 EDS 扫描结果, 可以看出 950 °C/10 h 试样截面、表面处出现了 Cr、C 富集区, 富集区下方存在 Fe/Cr 扩散区。C 元素除了在表层富

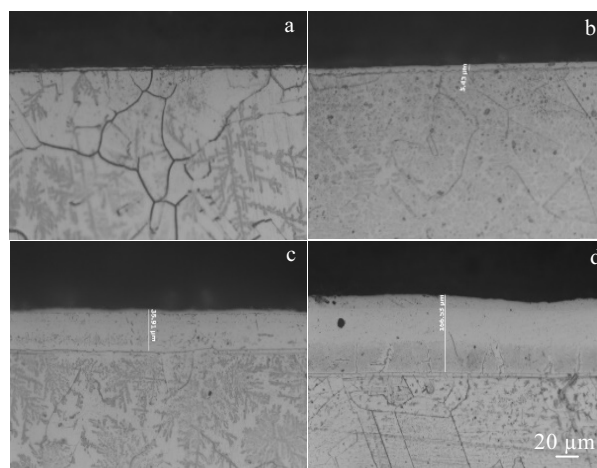


图 12 渗铬试样在不同温度保温 10 h 的截面金相照片
Fig.12 OM images of specimen cross section heated at 850 °C (a), 950 °C (b), 1050 °C (c), 1150 °C (d) for 10 h

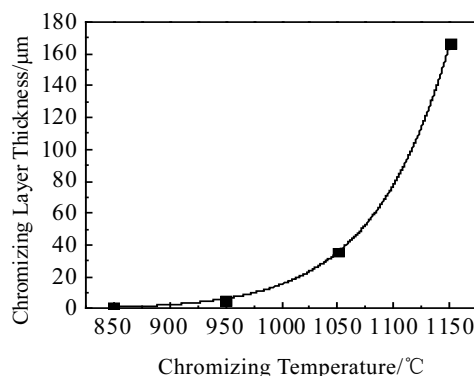


图 13 316H 奥氏体不锈钢保温 10 h 的渗层厚度与反应温度的数据拟合
Fig.13 Fitting of thickness and chromizing temperature of 316H austenitic stainless steel holding for 10 h

集外, 其他部位 C 原子的分布非常少, 可以推断在此反应温度下靠近渗层的基体已经发生了脱碳, 且碳原子顺浓度梯度向表层扩散, 与表层富集的活性 Cr 原子形成铬碳化物。渗层结构致密、均匀、连续, 与基体间有明显界面, Cr/C 富集区与 Fe/Cr 扩散区两部分之间存在互扩散造成的 Kirkendall 孔洞。

图 15 是 1050 °C/10 h 试样的 EDS 扫描结果, 渗层有明显的分层, 表面处的 Cr/C 富集区呈深色, Fe/Cr 扩散区颜色较浅, 且 Cr/C 富集区的厚度与 950 °C/10 h 时接近, 而 Fe/Cr 扩散层的厚度与 950 °C/10 h 的相比有明显的增加。因此当其他条件一定时, 在提高反应温度的条件下, 渗层的增厚主要是由于 Fe/Cr 扩散区的厚度增加。

图 16 是 1150 °C/10 h 试样的 EDS 扫描结果。可以观察到表面处 Cr/C 富集区已经完全消失, 且 C、Fe、Cr 元素的分布在整个渗层区域内都较为均匀, 且 Fe 与 Cr 的含量较为接近, 此时渗层可以认为都为 Fe/Cr 扩散区。产生这种现象的原因可能是由于铬碳化物层对活性铬原子向内扩散起到了阻碍作用, 渗层的生长受到了阻碍, 此时表层碳铬化物层中 C 元素浓度与碳铬化物层下方 C 元素浓度形成了浓度差, C 元素又开始向内扩散, 表层的铬碳化物相减少直至消失。

图 17 为 750~1150 °C 反应温度下保温 10 h 试样的表面 XRD 图谱。从 XRD 图谱中可以看出, 在反应温度为 750 °C 时, 保温 10 h, 试样表面仍存在明显的 Cr

的衍射峰, 碳铬化物的衍射峰较弱, 850 °C 时主要由碳铬化物组成。当温度达到 950 °C 时, 试样表面已经不再可以检测到 Cr, 几乎完全由 Cr_{23}C_6 和 Cr_2C 组成。温

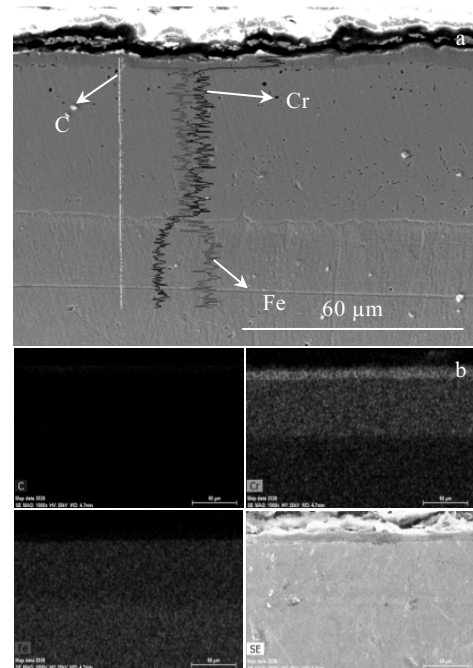


图 15 试样在 1050 °C 保温 10 h 的截面 EDS 线扫描及面扫描
Fig.15 EDS line scan (a) and mapping (b) of specimen cross section heated at 1050 °C for 10 h

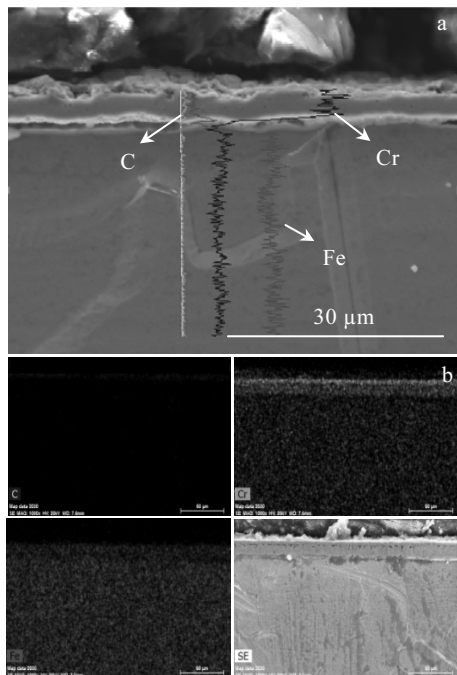


图 14 试样在 950 °C 保温 10 h 的截面 EDS 线扫描及面扫描
Fig.14 EDS line scan (a) and mapping (b) of specimen cross section heated at 950 °C for 10 h

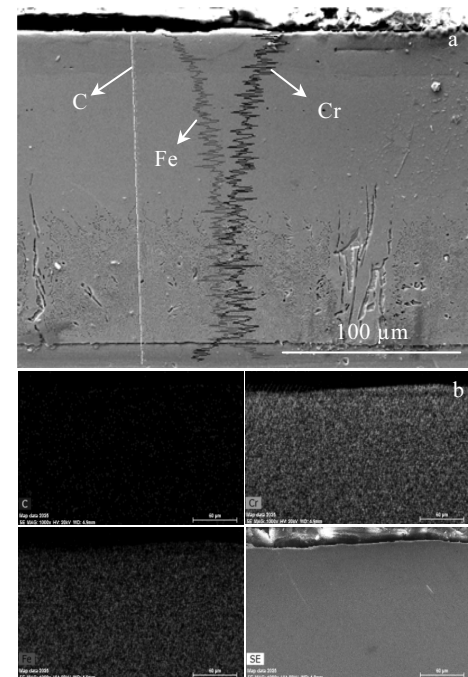


图 16 试样在 1150 °C 保温 10 h 的截面 EDS 线扫描及面扫描
Fig.16 EDS line scan (a) and mapping (b) of specimen cross section heated at 1150 °C for 10 h

度继续提高, 达到 1050 °C 时, 碳铬化物的衍射峰比 950 °C 时有所增强, 但当反应温度升高至 1150 °C 时, 碳铬化物的衍射峰又出现了显著的减弱。碳铬化物衍射峰的变化也验证了试样截面 EDS 扫描结果中随着反应温度的升高, 试样中 Cr 和 C 元素从在表面富集分布变为均匀分布的一个过程。通过这些检测结果也可以解释试样宏观形貌的变化, 在 850~1050 °C 反应温度下试样表面形成灰色无金属光泽的致密铬碳化物层, 当温度升高至 1150 °C 时试样表面灰色无金属光泽区域几乎消失, 出现了大面积的银白色有金属光泽的部分, 该部分应主要由 Fe 和 Cr 元素组成。

为了更清楚研究渗铬层的组织结构变化, 对 1050 °C 保温 10 h 的试样进行了逐层减薄处理, 从试样表面开始依次使用 SiC 砂纸打磨掉 5, 10, 20, 30, 40 μm, 打磨后的试样如图 18 所示, 可以看到打磨 5 μm 时表面仍呈灰色无金属光泽状态, 表面以下 10~30 μm 呈银白色具有金属光泽的形貌, 与 1090 °C 保温 15 h 和 1150 °C 保温 10 h 时试样表面出现的银白色区域形貌相似, 距离表面以下 40 μm 处呈现基体的样貌。

对逐层减薄后的试样进行了 XRD 分析, 结果如图 19 所示。在试样表面及 5 μm 以下即 C 和 Cr 元素富集区主要由 Cr_{23}C_6 和 Cr_2C 组成, 且距表面 5 μm 处的碳铬化物衍射峰比表面处有所减弱。在距表面 10~30 μm, Fe 与 Cr 元素分布均匀且含量相近的区域出现了 Fe-Cr 固溶体相, 验证了前面关于渗层组织结构变化的假设。1090 °C 保温 10 h 试样得到的渗铬层厚度约 36 μm, 在表面 40 μm 以下位置主要由 γ -Fe 相组成, 即奥氏体不锈钢基体。

2.3 渗铬层形成过程分析

图 20 为 316 奥氏体不锈钢渗铬过程渗铬层的形成过程示意图。当反应温度在 850 °C 以上时, 渗铬剂发生如下反应, 产生活性铬原子:

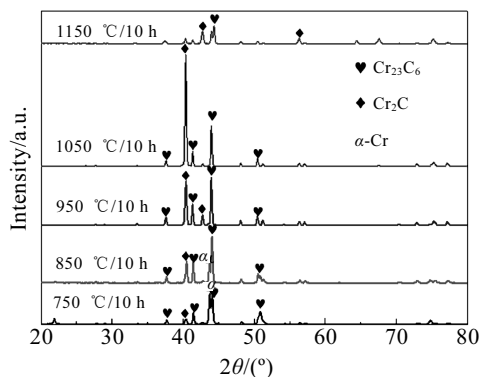


图 17 750~1150 °C 保温 10 h 的试样表面 XRD 图谱

Fig.17 XRD patterns of specimen surface heated at 750~1150 °C for 10 h

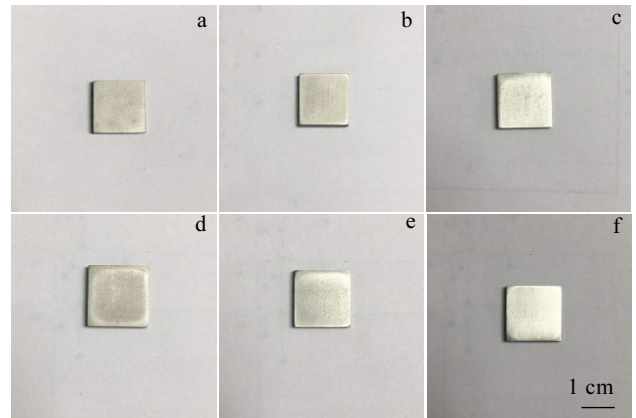


图 18 在 1090 °C 保温 10 h 渗铬试样不同位置的表面宏观形貌

Fig.18 Surface appearance of different positions for chromizing specimens heated at 1050 °C for 10 h: (a) surface, (b) 5 μm beneath the surface, (c) 10 μm beneath the surface, (d) 20 μm beneath the surface, (e) 30 μm beneath the surface, and (f) 40 μm beneath the surface

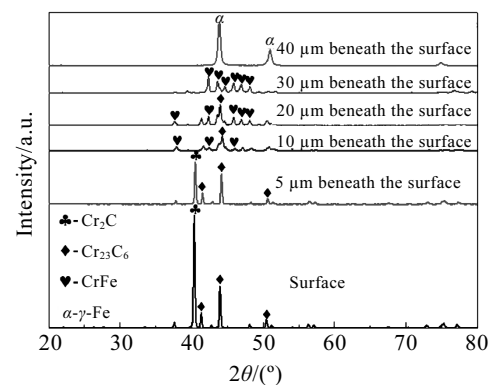
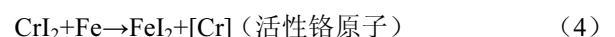
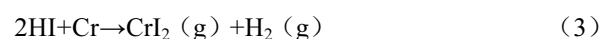


图 19 1050 °C 保温 10 h 试样逐层减薄的 XRD 图谱

Fig.19 XRD patterns of layer-by-layer thinning of the specimen heated at 1050 °C for 10 h



活性铬原子产生后在奥氏体基体表面富集且与基体形成铬原子浓度差, 活性铬原子开始向内扩散, 此时奥氏体基体在高温下开始脱碳, C 原子向基体表面处扩散与 Cr 元素在基体表面形成碳铬化物层。由于 316H 不锈钢中 C 含量较少, 因此碳铬化物层一般厚度只能达到 10 μm 左右。当反应温度提高或反应时间延长时, 由于 Fe 和 Cr 的原子直径接近, 渗入基体中的 Cr 原子在高

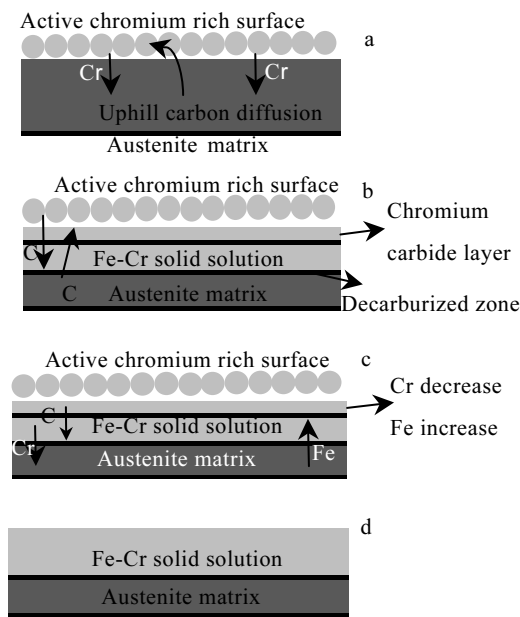


图 20 316H 奥氏体不锈钢渗铬层形成过程示意图

Fig.20 Schematic diagram of forming process of chromizing layer on 316H austenitic stainless steel

温固溶作用下,代替基体中奥氏体相中晶格空位,形成了 Fe-Cr 置换固溶体,当铬原子分数达到 12%~13%,或在此含量以上,此时以 α -Fe-Cr 固溶体形式存在^[27]。由于碳铬化物层对活性铬原子的阻碍作用,铬原子难以继续向内扩散,渗层基本不再生长,

表面碳铬化物层与 Fe-Cr 固溶体层形成了 C 和 Cr 的浓度差,且铬碳化物中的相属于亚稳相,因此铬碳化物中 C 与 Cr 原子向内扩散,最终渗层中 C、Cr 原子分布均匀,表面碳铬化物层消失,试样表面宏观形貌由灰色无金属光泽状变为银白色。

2.4 工艺参数对渗铬层耐磨性的影响

使用摩擦磨损试验机对 316H 基体、1090 °C/0.5 h、1090 °C/6 h、1090 °C/12 h、950 °C/10 h、1050 °C/10 h、1150 °C/10 h 的试样进行了摩擦磨损实验,得到的平均摩擦系数如表 3 所示。在摩擦初期的 10 min 内的摩擦系数出现剧烈波动的特征,说明在摩擦的初始状态存在磨合期,之后摩擦系数都大致保持在一个较为稳定的水平。1090 °C/0.5 h、1090 °C/6 h、950 °C/10 h 的渗铬试样渗铬层的平均摩擦系数都小于基体,而 1090 °C/12 h、1050 °C/10 h、1150 °C/10 h 的试样渗铬层的平均摩擦系数大于基体。这是由于在保温时间短或反应温度低时渗铬层表面的碳铬化物颗粒小,渗层致密、光滑,随着保温时间延长或反应温度升高碳铬化物颗粒明显增大,渗层随之变得粗糙,从而导致摩擦系数的增大。

磨损前后的质量损失如图 21 所示。图 21a 为 1090 °C/0.5 h、1090 °C/6 h、1090 °C/12 h 渗铬试样与基体的磨损失重对比,图 21b 为 950 °C/10 h、1050 °C/10 h、1150 °C/10 h 渗铬试样与基体的磨损失重对比。可以发现,在制备了渗铬层之后试样的磨损失重明显降低,即渗铬可以显著提高 316H 的耐磨性,且在相同反应温度下,随着保温时间的延长,磨损失重逐渐提高,渗铬后的试样的磨损失重与其平均摩擦系数呈同样的变化趋势。

表 3 摩擦磨损实验的摩擦系数

Table 3 Friction coefficient of friction and wear test

Sample	1090 °C/0.5 h	1090 °C/6 h	1090 °C/12 h	Matrix	950 °C/10 h	1050 °C/10 h	1150 °C/10 h
Friction coefficient	0.0583	0.0760	0.1584	0.0902	0.0867	0.1309	0.1371

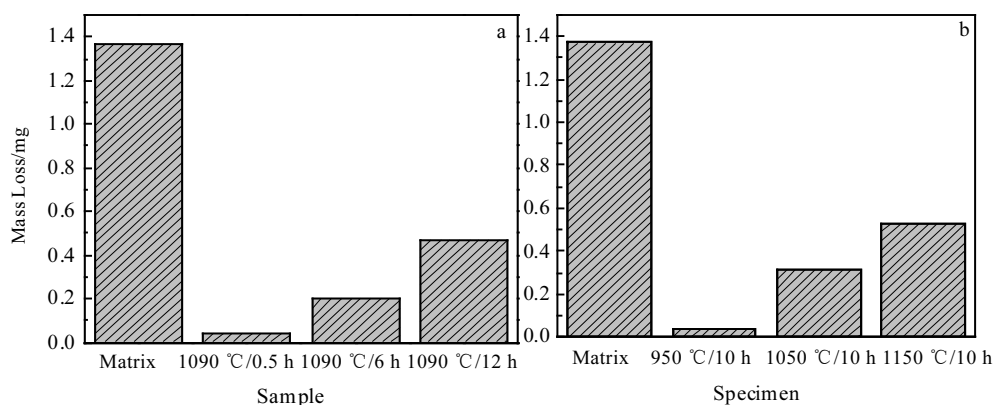


图 21 摩擦磨损试样的失重

Fig.21 Mass loss of friction and wear of the specimens at 1090 °C for different time (a) and different temperatures for 10 h (b)

3 结 论

1) 使用固体粉末包埋法将 316H 奥氏体不锈钢试样表面制备了渗铬层。在 1090 °C 反应温度下保温 0.5~20 h, 渗铬层厚度与保温时间复合抛物线规律 $X = k\sqrt{t}$, 系数 k 与反应温度相关。在反应温度为 750~1150 °C 下保温 10 h, 反应温度的微小变化都会导致渗层厚度明显改变。限制 316H 奥氏体不锈钢渗铬层厚度的主要因素是其 Ni、Mn 等稳定奥氏体元素含量较高。

2) 制备出的 316H 奥氏体不锈钢渗铬层表面主要由 Cr_{23}C_6 , Cr_2C 组成, 宏观形貌呈致密灰色无金属光泽状, 碳铬化物层与基体间为银白色具有金属光泽的 $\alpha\text{-Fe-Cr}$ 固溶体层, 在渗铬的过程中, 提高反应温度或延长保温时间最终得到的渗层几乎全部由 $\alpha\text{-Fe-Cr}$ 固溶体组成。

3) 316H 奥氏体不锈钢渗铬过程中, 首先在表面处形成了碳铬化物层, 提高反应温度或延长保温时间时, 在碳铬化物层下方形成 $\alpha\text{-Fe-Cr}$ 固溶体层。当反应温度和保温时间继续延长时, 碳铬化物层会减少甚至消失, 渗层表面灰色无金属光泽部分缩小且出现银白色具有金属光泽的区域。

4) 渗铬可以显著提升 316H 不锈钢的耐磨性, 在相同温度下进行渗铬, 保温时间越短, 渗层的耐磨性越好; 相同的保温时间, 反应温度越低, 渗层的耐磨性越好。

参考文献 References

- [1] Zrodnikov A V, Toshinsky G I, Komlev O G *et al.* *Progress in Nuclear Energy*[J], 2008, 50(2-6): 170
- [2] Vuji J, Bergmann R M, Koda R *et al.* *Energy*[J], 2012, 45(1): 288
- [3] Kuznetsov V. *Progress in Nuclear Energy*[J], 2005, 47(1-4): 61
- [4] Yuan Xianbao (袁显宝), Cao Liangzhi (曹良志), Wu Hongchun (吴宏春). *Nuclear Energy Science and Engineering (核技术)*[J], 2017, 40(10): 100 603
- [5] Oldekop W, Yu Baoan (俞保安). *Nuclear Power Engineering (核动力工程)*[J], 1984(3): 89
- [6] Xu Mi (徐 铄). *Modern electric power (现代电力)*[J], 23(5): 76
- [7] Xu Mi (徐 铄). *Strategic Study of CAE (中国工程科学)*[J], 2008(1): 72
- [8] Xu Haitao (徐海涛). *Nuclear Science and Engineering (核科学与工程)*[J], 2008, 28(2): 35
- [9] Katsuragawa M, Kashiara H, Akebi M. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1992, 204(5): 14
- [10] Meng J S, Ji Z S. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2014, 24(6): 1785
- [11] Zhou Y B, Chen H, Zhang H *et al.* *Vacuum*[J], 2008, 82(8): 748
- [12] Zhong Tao (钟 涛), Xie Faqing (谢发勤), Lin Naiming (林乃明) *et al.* *Advanced Materials Research (热加工工艺)*[J], 2010(2): 122
- [13] Lin Naiming (林乃明), Xie Faqing (谢发勤), Zhong Tao (钟涛) *et al.* *Advanced Materials Research (热加工工艺)*[J], 2009, 79-82: 1075
- [14] Wang Z B, Lu J, Lu K. *Acta Materialia*[J], 2005, 53(7): 2081
- [15] Tang Xiangguo (唐相国), Dai Mingjiang (代明江), Wei Chunbei (韦春贝) *et al.* *Surface Technology (表面技术)*[J], 2018, 47(10): 168
- [16] Zhang Haijun (张海军), Zhou Yuebo (周月波), Hu Haiting (胡海亭). *Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料与工程)*[J], 2009, 38(9): 154
- [17] Xu Ying (徐 英), Qi Baosen (齐宝森), Li Musen (李木森) *et al.* *Heat Treatment of Metals (金属热处理)*[J], 2002(11): 27
- [18] Liu Zhiyong (刘智勇), Liu Jie (刘 杰), Peng Risheng (彭日升) *et al.* *Hot Working Technology (热加工工艺)*[J], 1991(6): 5
- [19] Zheng M, Rapp R A. *Oxidation of Metals*[J], 1998, 49(1-2): 19
- [20] Miller D M, Kung S C, Scarberry S D *et al.* *Oxidation of Metals*[J], 1988, 29(3-4): 239.
- [21] Lou Baiyang (楼白杨), Li Leguo (李乐国), Ma Xiaochun (马晓春) *et al.* *China Surface Engineering (中国表面工程)*[J], 2006, 19(5): 19
- [22] Baggio-Scheid V H, Vasconcelos G D, Oliveira M A S *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2003, 163-164(1): 313
- [23] Hakami F, Sohi M H, Ghani J R *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2011, 519(20): 6783
- [24] Bertrand G, Mahdjoub H, Meunier C. *Surface and Coatings Technology*[J], 2000, 126(2-3): 199
- [25] Wu Cuilan (伍翠兰), Yuan Min (元 敏), Chen Wanglin (陈汪林). *Journal of Hunan University, Natural Sciences (湖南大学学报, 自然科学版)*[J], 2010(9): 65
- [26] Zhang Lei (张 垒), Kong Dejun (孔德军). *Journal of Central South University, Science and Technology (中南大学学报, 自然科学版)*[J], 2016, 47(2): 78
- [27] Collins K L, Minor M L. *International Materials Reviews*[J], 1999, 44(2): 37

Effect of Reaction Temperature and Time on Microstructure of Chromizing Layer on Austenitic Stainless Steel Matrix

Li Longbo¹, Li Zhengxian^{1,2}, Liu Lintao², He Fei²

(1. Northeastern University, Shenyang 110006, China)

(2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: Using solid powder embedding technique, 316H austenitic stainless steel was subjected to chemical heat treatment at 1090 °C for 0.5~20 h and 750~1150 °C for 10 h. The effects of different process parameters on the structure and wear resistance of the chromizing layer were studied. Optical metallurgical microscope (OM), electron scanning microscope (SEM), Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS) and X-ray diffractometer (XRD) and other analytical methods were used to study the influence of holding time and reaction temperature on the microstructure of the chromizing layer. The influence of different technological parameters on the wear resistance of chromizing layer was studied using friction and wear testing machine. The results show that the reaction temperature has a significant effect on the thickness of the chromizing layer. The thickness of the chromizing layer and the chromizing time are parabolic at the same chromizing temperature. The chromizing layer is mainly composed of Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 and $\alpha\text{-Fe-Cr}$ solid solution. In the process of chromizing, a carbon chromium layer is formed on the surface of the sample firstly. As the reaction temperature increases or the holding time is extended, $\alpha\text{-Fe-Cr}$ solid solution layer will be formed under the carbon chromium compound layer. And further increasing the reaction temperature and holding time, the carbon chromium compound layer will gradually disappear. After chromizing, the wear resistance of the sample is significantly improved. When chromizing at the same temperature, the shorter the holding time of the sample, the better the wear resistance; under the same holding time, the lower the reaction temperature of the sample, the better the wear resistance.

Key words: austenitic stainless steel; solid powder embedding; chromizing layer; microstructure; wear resistance

Corresponding author: Liu Lintao, Ph. D., Senior Engineer, Institute of Corrosion and Protection, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, E-mail: llt_2013@126.com