

# 固体渗铬层组织结构及性能稳定性研究

韦春贝, 林松盛, 代明江, 石倩, 苏一凡, 唐鹏

(广东省新材料研究所 现代材料表面工程技术国家工程实验室 广东省现代表面工程技术重点实验室, 广东 广州 510651)

**摘要:** 采用固体粉末法在 GCr15 钢表面进行渗铬处理, 研究了不同渗铬时间下渗层的结构和性能, 并研究了自然时效对渗层结构、力学性能的影响。采用扫描电子显微镜及 EDS 能谱仪、X 射线衍射仪研究了时效前后渗层组织结构的变化, 采用显微硬度仪、纳米压痕仪、洛氏硬度计分析了时效前后渗层表面硬度、截面微区硬度、与基体的结合强度。结果表明: 渗层主要由  $\text{Cr}_2\text{N}$ 、 $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$  和  $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$  相组成, 渗层外表面为不连续的氮化铬晶粒分布在疏松的碳化铬中, 随着渗铬时间的增加, 氮化铬晶粒长大; 渗层下表面为碳化铬层, 由外向内 Cr 逐渐减少, Fe 逐渐增加, 形成了梯度过渡层结构。渗层表面显微硬度 ( $\text{HV}_{0.05}$ ) 在 14 920~16 980 MPa 之间, 经过 1a 自然时效后表面显微硬度稍有降低; 截面纳米硬度表明, 随着 Cr 含量逐渐减少, 纳米硬度也相应下降。洛氏压痕结果表明, 压痕周围存在放射性裂纹及不同程度的渗层剥落现象; 经过 1a 自然时效后压痕周围只存在放射性裂纹, 渗层与基体结合强度提高。

**关键词:** 固体渗铬; 自然时效; 相结构; 硬度; 结合强度

**中图分类号:** TG156.8; TG174.4

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2021)05-1706-07

固体粉末包埋渗铬是较早开发的一种渗铬方法, 具有方法简单、效率高、成本低、对环境无污染等优点<sup>[1-3]</sup>。固体渗铬通常分为软渗铬和硬渗铬<sup>[4]</sup>。软渗铬是对含碳量低于 0.1% 的钢进行渗铬处理, 可以获得厚的高 Cr 含量层, 渗层具有良好的耐腐蚀性能和高温抗氧化性能<sup>[5-7]</sup>。而硬渗铬通常在含 C 量高于 0.3% 的钢上进行, 在表面形成碳化铬相而具有高的硬度, 良好的耐磨性能和高的结合强度<sup>[8,9]</sup>。在硬渗铬过程中主要依靠 C、Cr 等元素的扩散、反应形成碳化物层, 其中碳化物层主要包括  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ 、 $\text{Cr}_7\text{C}_3$ 、 $\text{Cr}_3\text{C}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{N}$  等相, 不同的相结构组成决定着渗层的性能<sup>[10,11]</sup>。不同的渗剂<sup>[12]</sup>、渗铬工艺<sup>[8]</sup>、基体材料成分<sup>[13]</sup>等对渗层结构和性能产生重要的影响。J. W. Lee 等人<sup>[14]</sup>认为, 渗铬温度和时间增加, 表面的  $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{N}_{1-x}$  层和  $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$ 、 $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$  碳化物层厚度增加, 由于氮化物和碳化物层之间性能不匹配, 将导致层间结合力降低, 从而导致其耐磨性能下降。因此, 研究渗铬工艺对组织结构的形成与性能的影响关系具有重要的实用意义。另外, 由于渗铬属于高温化学反应过程, 经历了 Cr、C、N 等原子的扩散、反应结合、升温、冷却等复杂物理化学过程, 在后续的淬火、回火热处理后渗层内存在不同程度的内应力, 这对渗层的性能稳定性将产生一定

的影响。对于 PVD 镀层, 较大的内应力对结合力产生不良的影响, 并且在后继的存放过程中依然会降低膜层的结合力<sup>[15,16]</sup>。然而目前关于渗铬层时间稳定性的研究鲜有报道。因此, 研究渗层的时间稳定性对评价渗层的质量、服役寿命具有重要意义。本实验将研究不同渗铬时间下, 渗铬层内相结构和力学性能的关系, 同时研究自然时效对其结构和力学性能的影响。

## 1 实验

基体材料为 GCr15 钢, 尺寸为  $\Phi 25 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ , 用金相砂纸将表面打磨, 在抛光机上抛光后, 用无水乙醇、丙酮超声清洗, 烘干。为了保证在渗铬过程中能够提供足够的 C, 对基体材料进行碳氮共渗预处理, 碳氮共渗温度为  $820 \text{ }^\circ\text{C}$ , 4 h。

采用固体粉末法进行渗铬试验, 采用的渗剂成分(质量分数)为: 37%氧化铝粉, 46%铬粉, 7%氯化铵, 10%稀土氧化钇。4 种粉末按比例配置后充分混合均匀, 放入渗罐中。将清洗好的基体试样埋入渗剂中, 盖上盖子, 放入气氛炉内。

加热设备为 KBF13Q 气氛箱式电阻炉, 采用机械泵抽真空至压力真空表显示为  $-0.1 \text{ MPa}$  以下, 冲入氩气至  $0 \text{ MPa}$  (即炉内压力与大气压相当), 开启加热,

收稿日期: 2020-05-25

基金项目: 广东特支计划(2019BT02C629); 广东省科学院创新能力建设项目(2018GDASCX-0111); 广东省重点领域研发计划(2020B010184001)

作者简介: 韦春贝, 女, 1977 年生, 博士, 教授级高级工程师, 广东省新材料研究所, 广东 广州 510651, 电话: 020-37238071, E-mail: weichunbei@gdinm.com

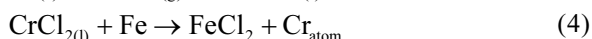
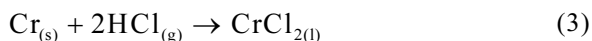
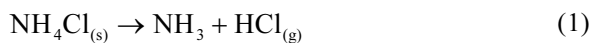
渗铬温度为 860 °C，保温时间分别为 6, 8, 10, 12 h，渗铬结束后随炉冷却。随后进行真空淬火处理，淬火温度为 840 °C，30 min，在 160 °C 下退火 2 h。将试样超声清洗后进行结构与性能测试表征。

采用 NOVA NanoSEM430 型场发射扫描电子显微镜对渗层的表面和截面形貌进行测试分析，采用 EDS 对渗层的成分进行测试。观察截面样品前，用线切割机将试样沿截面切开，并用金相镶嵌粉制备金相试样，打磨抛光后，用 4% 硝酸乙醇溶液腐蚀。采用 Philips X'Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪 (XRD, Cu 靶) 分析渗层的相结构。采用 MH-5D 型显微硬度计对渗层表面的显微硬度进行测试分析，试验载荷为 50 g，保载时间 15 s，测试 5 个点取平均值。采用安东帕 NHT3 纳米压痕测试仪分析截面微区硬度，测试载荷为 10 mN，加载卸载时间 30 s，保载 10 s，X 轴方向间隔 5 μm。渗层与基体的结合强度采用压痕等级表征，采用洛氏硬度计进行测量，使用标准的洛氏金刚石压头，施加 150 kg 载荷在渗层表面产生压痕，采用 Leica DMI5000M 金相显微镜放大 200 倍观察压痕形貌。

## 2 结果与分析

### 2.1 渗层组织结构

图 1 是不同渗铬时间处理后渗铬层表面形貌。经过不同时间渗铬后，外表面形成了不连续的晶粒，随着渗铬时间的延长，这些晶粒尺寸增大，并逐渐向菱形晶面生长。在晶粒的周边形成了较为疏松的结构，这些疏松组织内含有大量的小孔。这些小孔洞应与基体内空位迁移、铬原子的向内扩散、气体分子的分解等因素有关<sup>[17]</sup>。对晶粒以及晶粒周边组织进行 EDS 成分分析，如图 2 所示。在晶粒内主要包含有 Cr、N 以及部分 C，而晶粒周边主要为 Cr 和 C，这表明，晶粒主要是铬的氮化物，晶粒周边主要为铬的碳化物。随着渗铬时间的增加，分散的氮化物逐渐长大聚集。在渗铬过程中一般主要发生以下的化学反应过程<sup>[7]</sup>：



反应式 (3) 中，液相  $\text{CrCl}_2$  在粉末内容易扩散到达基体表面，发生 (4) 和 (5) 反应，由此形成的 Cr 原子将扩散进入基体内形成渗铬层。当表面形成一层致密的碳化铬后，由于 Cr 原子半径大，Cr 向内的扩散速度慢，而 C 的原子半径小，扩散速度快，因此渗层的形成主要是以 C 的向外扩散为主。并且基体经过渗碳

预处理后表面富含 C，富集的 C 迅速与 Cr 结合形成碳化物相。而渗剂中的 N 主要与渗层表面的 Cr 结合形成氮化物附着于外表面。延长渗铬时间，氮化物晶粒变粗大。在渗铬初期，基体表面富含大量的 C，因此表面可以迅速形成碳化物相，而氮化铬在表面的形核数量有限，在后期的生长过程中，氮化铬在已形核的表面继续长大，从而形成了不连续的氮化物晶粒。另外可以发现，表面的氮化铬晶粒颗粒粗大，这是由于氮化铬以向外方式自由生长，因此生长过程中没有受到周围其它组织的束缚，形成了粗大的晶粒结构。而碳化铬则是由 Cr 向基体内扩散，与向外扩散的 C 结合，生长阻力大，因此无法形成粗大的晶粒。Hu 等人<sup>[10]</sup>认为，当温度比较低时 (1000 °C)，Cr 以动力学扩散为主，生长阻力较大，Cr 以较慢的速度扩散进入到基体内，因而形成了晶粒细小的 Fe-Cr-C 渗碳体；当温度高时 (1300 °C)，Cr 层的生长以热动力为主，渗剂中的 Cr 原子或离子直接在基体表面形成了固体 Cr，随后通过固体 Cr 与基体 Fe 的互扩散，形成晶粒粗大的 Fe-Cr 固溶体。

图 3 为不同渗铬时间下渗层截面形貌。渗层形成了多层结构，根据截面线扫描能谱曲线，由表面到基体内部，Cr 含量由高到低逐渐减少，Fe 含量由低到高逐渐增加，形成了良好的梯度分布。对不同区域进行点能谱分析，结果如表 1 所示。最外层组织不连续，并且结构疏松，在机械磨抛过程中发生破碎。经分析其成分为 Cr、C、N，这与图 1 中的 A 点成分相近，

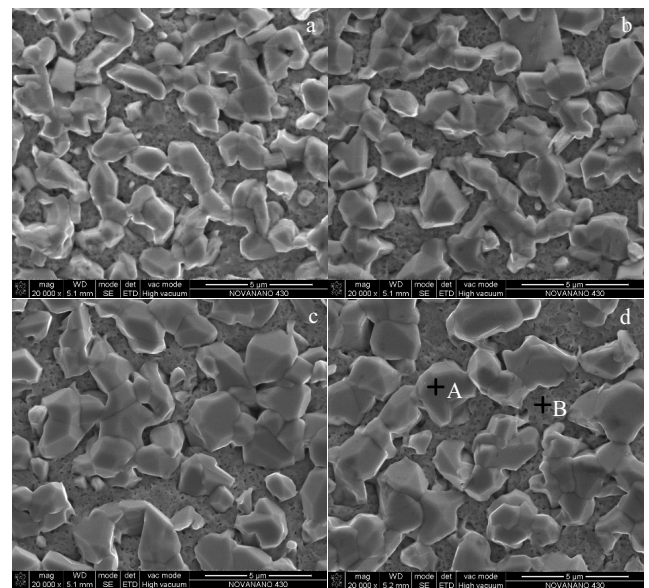


图 1 不同渗铬时间下渗铬层表面形貌

Fig.1 Surface morphologies of coatings chromized for different time: (a) 6 h, (b) 8 h, (c) 10 h, and (d) 12 h

说明最外层为不连续的氮化物分布在疏松的碳化物层内。在次表层，即 B 区，主要成分为 Cr 和 C，同时含有少量的 Fe，可见其主要相结构应是碳化铬。在中间层 C 区域，Fe 和 Cr 含量分布相当，应形成了铬铁碳化物相。同时在中间层的底部分散着一些深色区域，经检测其含有一定量的 N，碳氮共渗层内少量的 N 与 Cr 结合形成了铬的氮化物分散在碳化物中。在底层主要成分为 Fe、C 和少量的 Cr，主要形成铁铬碳化物相。

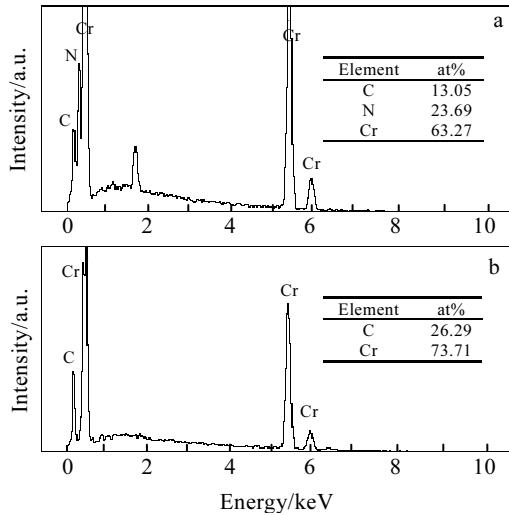


图 2 渗铬层表面对应点 EDS 分析

Fig.2 EDS analysis of corresponding points at chromized coating in Fig.1d: (a) point A and (b) point B

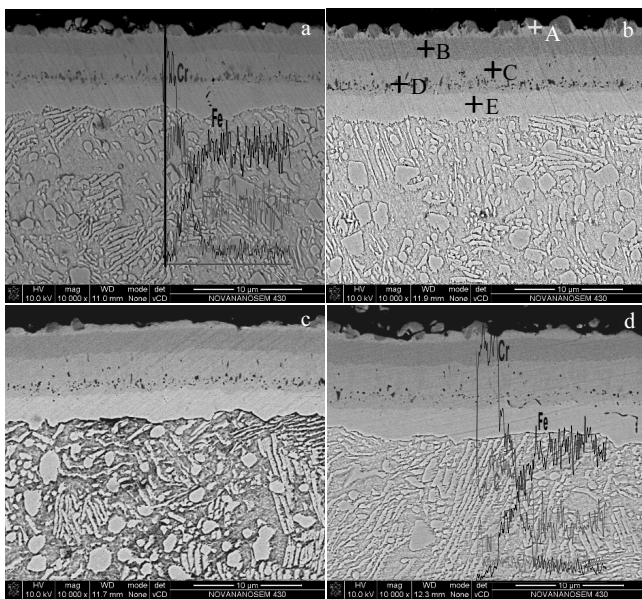


图 3 不同渗铬时间下渗层截面形貌

Fig.3 Cross-section morphologies of coatings chromized for different time: (a) 6 h, (b) 8 h, (c) 10 h, and (d) 12 h

表 1 图 3b 中渗铬层截面对应区域 EDS 成分分析

Table 1 EDS analysis results of corresponding points at cross-section surface in Fig.3b (at%)

| Point | C     | N     | Cr    | Fe    |
|-------|-------|-------|-------|-------|
| A     | 42.37 | 19.24 | 38.39 | 0     |
| B     | 55.64 | -     | 42.77 | 1.59  |
| C     | 59.44 | -     | 23.20 | 17.36 |
| D     | 56.36 | 3.31  | 18.75 | 21.58 |
| E     | 58.08 | -     | 7.12  | 34.80 |

图 4 是渗层厚度与渗铬时间的关系。随着渗铬时间的增加，渗层厚度增加，由 7.97  $\mu\text{m}$  增加到 9.17  $\mu\text{m}$ ，可见，随着渗铬时间增加，厚度增加并不明显，这是由于在碳化物层形成初期，主要依靠 Cr 的向内扩散和 C 的向外扩散，在基材表面形成碳化铬层，当致密的碳化铬层一旦形成，将对 Cr 的扩散起到阻挡的作用，Cr 向内扩散非常慢，后继反应以 C 的向外扩散为主，因此随着渗铬时间增加，扩散阻力增加，扩散距离增大，渗层增加速度降低。

### 2.2 渗层 XRD 分析

图 5 为不同渗铬时间下渗层的 XRD 图谱。渗层中主要由  $\text{Cr}_2\text{N}$ 、 $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$  和  $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$  组成。试验中对表面进行少量的抛光后， $\text{Cr}_2\text{N}$  峰强显著下降，由此可以推断， $\text{Cr}_2\text{N}$  与表面突起的晶粒相对应。由于在 EDS 成分中发现渗层内含有不同比例的 Fe，因此碳化物应是 Cr-Fe-C 渗碳体。不同的渗铬时间对渗层相结构影响不大。根据生成自由焓， $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  具有最低的自由焓，因此最有可能形成  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ <sup>[18]</sup>。然而碳化物形成同时受到表面 Cr、C 含量的影响，只有当表面的 C 含量很低，或者 Cr 含量高，具有足够高的 Cr/C 比例时，才会形成  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ <sup>[11]</sup>。在本试验中可以推测，只有表面层可能形成  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  相，这是由于表面层可以提供大量的 Cr 原子；在内层，由于 Cr 的扩散速度较慢，并且基体内 C 含量充足，因此很难形成  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  相。

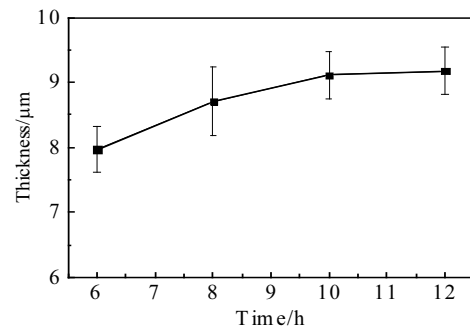


图 4 渗层厚度与渗铬时间关系

Fig.4 Relationship between coatings thickness and chromizing time

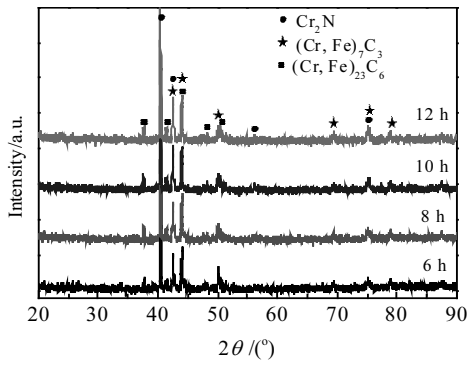


图 5 不同渗铬时间下渗层的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of coatings chromized for different time

图 6 为渗铬 6 h 样品自然时效前后的 XRD 图谱。为了防止由于长时间自然存放对表面的污染、氧化等，在测试相结构之前用 1200#金相砂纸轻微打磨了表面，同时对直接渗铬后的表面亦轻微打磨以作对比。与未打磨表面相比，经过砂纸轻微打磨之后表面  $Cr_2N$  相 ( $40.4^\circ$ 位置) 相对减少,  $(Cr, Fe)_7C_3$  相和  $(Cr, Fe)_{23}C_6$  相相对增加, 这是由于  $Cr_2N$  在外表面, 因而  $Cr_2N$  容易被打磨掉。可以看出, 自然时效对相结构影响不大, 这是由于碳化物相稳定性非常好, 在室温下自然时效不会改变其结构。

### 2.3 表面及截面硬度分析

测试渗层表面硬度时, 采用了常规的维氏显微硬度计, 压头为正四棱锥金刚石压头, 测试载荷为 50 g。图 7 为自然时效前后不同渗铬时间渗层表面的显微硬度。渗铬层硬度值  $HV_{0.05}$  分布在 14 920~16 980 MPa 之间, 增加渗铬时间硬度有少量增加。从图 1 的组织

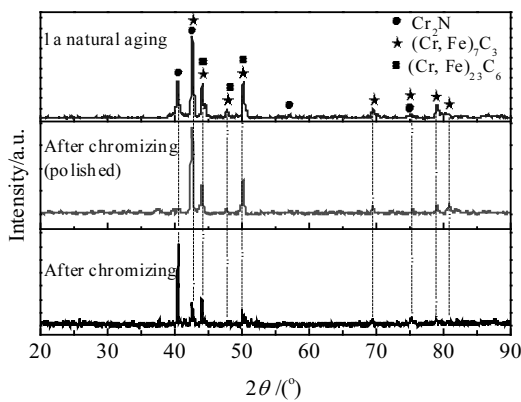


图 6 自然时效前后渗铬层 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of chromized coatings before and after natural aging

结构和图 5 的相结构可知, 增加渗铬时间使得组织和相结构并没有发生明显改变, 只是渗层厚度有少量增加, 因此硬度变化不明显。将样品在空气中自然时效 1a 后再次测量表面显微硬度, 发现表面显微硬度有所降低, 但降低幅度不大。

为了分析渗层内微区硬度分布情况, 采用了小载荷的纳米压痕测试仪对截面不同区域进行测试, 压头为三棱锥玻氏金刚石压头, 压入载荷为 10 mN。图 8 为采用纳米压痕测试仪在截面上测试后纳米压痕形貌及对应的维氏硬度。图 8b 中 0 点对应表面, 由于表面不连续晶粒突起较高, 纳米压痕只能在突起晶粒表面测试, 因此表面纳米硬度为氮化铬晶粒的硬度, 数值为 18 811 MPa。与图 3 中不同元素含量区域相对照划分 B、C、E 区, 如图 8a 所示, 1 点对应 B 区, 2 点和 3 点对应 C 区, 4 点对应 C 区与 E 区界面, 5 点和 6 点对应 E 区, 7 点和 8 点对应的是渗层下方的基体。根据图 3 EDS 线扫描, 在 B 区 Cr 含量最高, 只含有少量的 Fe, 渗层主要是碳化铬, 因此对应的硬度最高, 达到 17 830 MPa。在 C 区, Cr 含量下降, Fe 含量逐渐增加, 但 Cr 含量仍为主要成分, 渗层仍表现出较高的硬度, 硬度在 16 410~16 950 MPa。在 E 区, Cr 含量较少, 主要成分为 Fe, 硬度明显下降, 硬度为 10 880~12 930 MPa。而在渗层下方附近的基体 7 点和 8 点, 硬度较低。有研究认为,  $(Cr, Fe)_{23}C_6$  相的显微硬度为 12 000~14 000 MPa,  $(Cr, Fe)_7C_3$  相显微硬度为 20 000~25 000 MPa,  $(Cr, Fe)_2N_{1-x}$  相纳米硬度为 18 GPa<sup>[9]</sup>。在 Cr 含量最高的表面至 C 区, 硬度介于  $(Cr, Fe)_{23}C_6$  和  $(Cr, Fe)_7C_3$  之间, 由此可见应是  $(Cr, Fe)_{23}C_6$  和  $(Cr, Fe)_7C_3$  的混合硬度。而对于 E 区, 硬度值与  $(Cr, Fe)_{23}C_6$  相当, 然而由于基体为高碳钢, 同时表面经过碳氮共渗预处理, 因而渗铬过程中 C 含

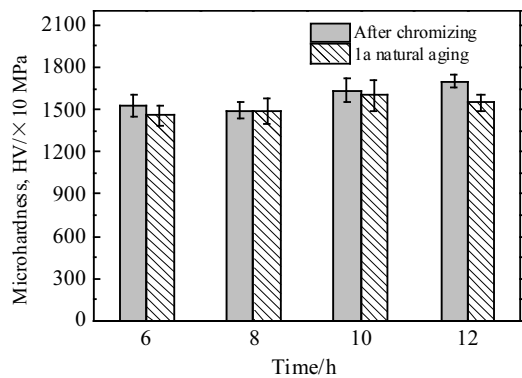


图 7 自然时效前后不同渗铬时间渗层表面显微硬度

Fig.7 Surface microhardness of coatings chromized for different time before and after natural aging

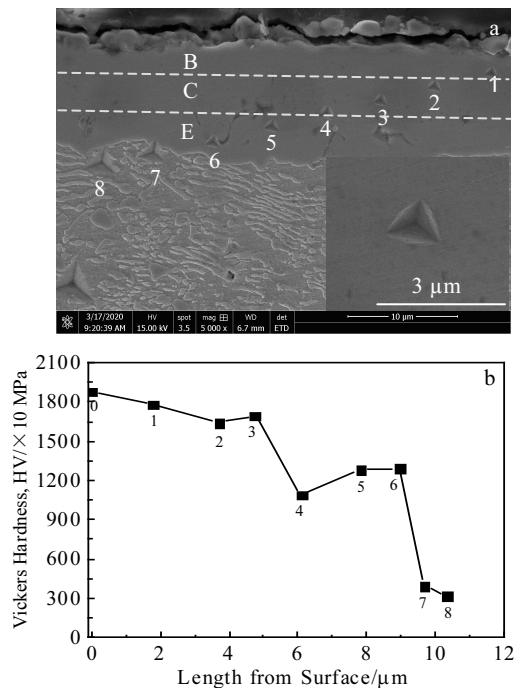


图 8 渗铬层截面纳米压痕形貌及对应的维氏硬度

Fig.8 Nano-indentation craters (a) and corresponding Vickers hardness (b) in cross-section of chromized coating

量充足，同时结合 C 的截面能谱可以发现，渗层内 C 含量较高，很难形成单一的  $(Cr, Fe)_{23}C_6$  相，因此 E 区硬度低的原因应是 Fe 含量过高导致。由图 8a 纳米压痕形貌可见，在渗层内压痕周边没有裂纹产生，这表明碳化物渗层内部具有较好的韧性。

### 2.4 渗层压痕形貌分析

为了分析渗层与基体之间的结合强度，根据德国工程师手册标准 (VDI3198) [19]，采用洛氏硬度计压入法测试膜/基结合强度，压头为  $120^\circ$  金刚石圆锥压头，压入载荷为 150 kg。图 9 为不同渗铬时间下渗层的压痕形貌。在压痕周围存在大量放射性裂纹，同时伴有不同程度的渗层剥落现象，这说明渗层与基体结合力不足。根据德国工程师协会 VDI 3198 洛氏压痕等级标准判断，膜/基结合强度等级为 HF3。Lee 等人 [9] 认为随着渗铬时间的增加，表面的  $(Cr, Fe)_2N_{1-x}$  层变厚， $(Cr, Fe)_2N_{1-x}$  层和  $(Cr, Fe)_{23}C_6$  层之间结合力不足是导致渗层剥落的主要原因。本试验中，随着渗铬时间的增加，渗层厚度增加，但相结构并没有发生明显的变化，因而结合强度变化不大。图 10 为渗铬试样经过 1a 自然时效后的表面压痕。可以看出，压痕周围基本没有渗层剥落，只有一些放射性裂纹产生，可以判断膜/基结合强度等级在 HF1~HF2 之间，渗层具

有良好的结合强度。由图 8 的纳米压痕结果可知，渗层本身具有较好的韧性，因此渗层剥落的原因应是渗层与基体之间结合力不足导致。渗层主要由碳化物相组成，碳化物结构稳定，热膨胀系数小，而钢基材料的热膨胀系数大，在淬火时，当温度由高温迅速降到低温时，渗层将会受到压应力作用。应力的存在是渗层内元素扩散的驱动力。在较长的自然时效过程中，渗层内一些亚稳相将会发生不同程度的变化，如一些游离态 N、C 原子将发生迁移，甚至扩散到基体界面与 Cr 或 Fe 结合形成碳/氮化合物相，从而降低渗层内的晶格畸变，使得渗层内应力得到一定程度的释放。而内应力的释放将会导致表面硬度有所降低，这与图 7 的表面显微硬度测试结果一致。然而这种晶格变化是如此之小，因此在 XRD 谱图中无法检测出相结构变化。有研究表明，镀层开裂与氢有关，李新卫等人 [20] 研究电镀硬铬过程中发现了镀层内及基体界面处存在较高含量的氢，在内应力作用下促使氢致开裂发生。而在研究钢材的自然时效时发现，高碳钢材料的自然时效增韧也与氢的释放有关。在材料由高温冷却过程中由奥氏体转变成珠光体时组织内氢处于过饱和状态，当材料放置一段时间后，内部的氢逐渐逃逸，氢逃逸降低了氢脆趋势，所以材料呈现出塑性增加的现象 [21]。在本研究中，由于高温渗铬过程中  $NH_4Cl$  分解产生氢气，在高温下不可避免地存在氢扩散进入到基体内。在渗后冷却过程中，由于基体材料固溶度变化氢将向外扩散逸出，但此时形成了致密的碳化物层，由于氢在碳化物内的扩散速率非常低，因此氢的向外扩散速率受到很大影响，导致氢滞留在渗

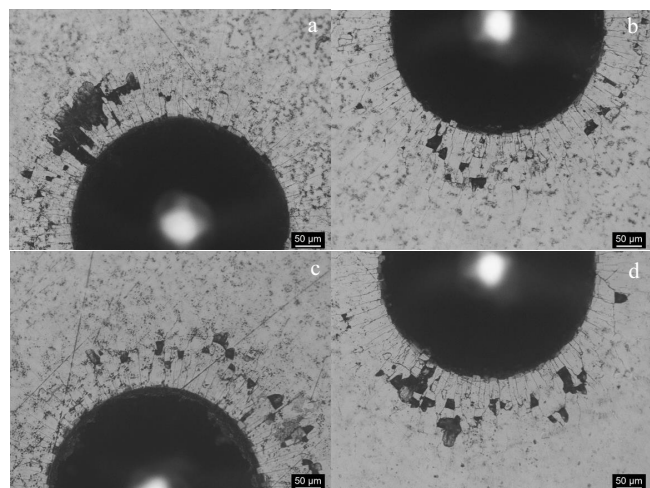


图 9 不同渗铬时间下渗层表面压痕形貌

Fig.9 Morphologies of indentation craters of coatings chromized for different time: (a) 6 h, (b) 8 h, (c) 10 h, and (d) 12 h

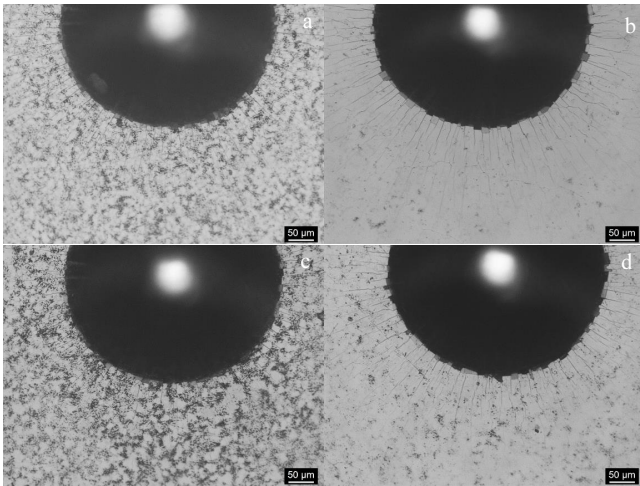


图 10 自然时效后不同渗铬时间下渗层表面压痕形貌

Fig.10 Morphologies of indentation craters of coatings chromiumized for different time after 1 a natural aging: (a) 6 h, (b) 8 h, (c) 10 h, and (d) 12 h

层界面形成富集的过饱和状态。当进行压痕试验时, 活跃的氢原子迅速聚集到界面较为疏松或缺陷的区域, 有些还可能形成少量的分子氢或者是柯氏气团<sup>[21]</sup>, 造成氢脆剥落。经过长时间自然时效后, 过饱和氢逐渐逃逸渗层, 减少了氢脆现象发生, 从而使得渗层韧性增加。因此, 渗铬层时效增韧现象的另一个原因可能与氢的扩散逃逸有关。

### 3 结论

1) 采用固体渗铬方法在 GCr15 钢表面制备了渗铬层, 渗铬层由  $\text{Cr}_2\text{N}$ 、 $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$ 、 $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$  相组成, 表层为疏松的碳化铬中分布着不连续  $\text{Cr}_2\text{N}$  晶粒, 渗铬层内 Cr 由表及里含量逐渐减少, Fe 含量逐渐增加; 自然时效对渗层结构影响不明显。

2) 渗层厚度在  $7.97\sim 9.17\ \mu\text{m}$ , 随着渗铬时间增加, 渗层厚度增加速度降低。

3) 随着渗铬时间增加表面显微硬度稍有增加, 渗层表面显微硬度在  $14\ 920\sim 16\ 980\ \text{MPa}$  之间; 自然时效 1a 后表面显微硬度有少量降低。在 Cr 含量高的区域, 纳米硬度高, 纳米硬度呈梯度下降趋势。

4) 渗铬层表面洛氏压痕周边存在不同程度的剥落现象, 结合力等级为 HF3 级, 渗层结合强度稍差; 经过 1a 自然时效后, 表面洛氏压痕周边几乎没有渗层剥落, 只存在放射性裂纹, 结合力等级在 HF1~HF2 之间, 渗层与基体结合强度提高。

### 参考文献 References

- [1] Zhou Y B, Chen H, Zhang H *et al.* *Vacuum*[J], 2008, 82: 748
- [2] Lin Naiming(林乃明), Xie Faqin(谢发勤), Tang Bin(唐宾). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(S2): 658
- [3] Taktak S, Ulker S, Gunes I. *Surface and Coatings Technology*[J], 2008, 202: 3367
- [4] Jongbloed R C. *Materials Science Forum*[J], 1994, 163-165: 611
- [5] Dong Z H, Zhou T, Liu J *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 366: 86
- [6] Bai C Y, Ger M D, Wu M S. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2009, 34: 6778
- [7] Wang Q Y, Behnamian Y, Luo H *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2017, 419: 197
- [8] Sen S. *Vacuum*[J], 2005, 79: 63
- [9] Lee J W, Duh J G. *Surface and Coatings Technology*[J], 2004, 177-178: 525
- [10] Hu J J, Zhang Y Q, Yang X *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2018, 344: 656
- [11] Iorga S, Ciuca S, Leuvre C *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2012, 512: 100
- [12] 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): 157
- [13] Zhang Xiaoyan(张晓燕), Wu Yujiao(伍玉娇). *Modern Machinery*(现代机械)[J], 1999(1): 58
- [14] Lee J W, Wang H C, Li J L *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2004, 188-189: 550
- [15] Ozen I, Gulgun M A. *Advances in Science and Technology*[J], 2006, 45: 1316
- [16] Tang Xin(唐鑫), Ma Donglin(马东林), Chen Changzi(陈畅子) *et al.* *Surface Technology*(表面技术)[J], 2019, 48(9): 245
- [17] Lin N M, Xie F Q, Yang H J *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2012, 258: 4960
- [18] Detroye M, Reniers F, Buess-Herman C *et al.* *Applied Surface Science*[J], 1997, 120: 85
- [19] Zhu Xiaodong(朱晓东), Mi Yanyu(米彦郁), Hu Naisai(胡奈赛) *et al.* *China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2002(4): 28
- [20] Li Xinwei(李新卫), Yue Shan(岳珊), Wang Zhihong(王志宏) *et al.* *Materials for Mechanical Engineering*(机械工程材料)[J], 2018, 42(12): 77
- [21] Li Jian(李健), Yu Diwei(虞敌卫), Zheng Wenlong(郑文龙) *et al.* *Iron and Steel*(钢铁)[J], 2005, 40(2): 66

## Structure and Performance Stability of Chromized Coatings by Pack Cementation

Wei Chunbei, Lin Songsheng, Dai Mingjiang, Shi Qian, Su Yifan, Tang Peng

(Guangdong Institute of New Materials, National Engineering Laboratory for Modern Materials Surface Engineering Technology, The Key Lab of Guangdong for Modern Surface Engineering Technology, Guangzhou 510651, China)

**Abstract:** Chromized coatings were fabricated on GCr15 steel using a conventional pack-cementation method. The effect of chromizing time, as well as natural ageing on the structure and performance was investigated. The phases and microstructure were characterized by scanning electron microscopy (SEM) with EDS and X-ray diffraction (XRD). The microhardness of the surface, the nanohardness of cross-section, the adhesion strength of the coatings were characterized by Vickers microhardness tester, nano-indenter and Rockwell-C tester. The results show that the chromized coatings are composed of  $\text{Cr}_2\text{N}$ ,  $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$  and  $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ . In the top surface, the discontinuous  $\text{Cr}_2\text{N}$  crystal grains distribute in the loose chromium carbides. The  $\text{Cr}_2\text{N}$  crystal grains grow larger as the chromizing time increasing. In the sublayer, the phase is composed of chromium carbides. The gradient structure is formed in the chromized coatings with Cr content decreasing from surface to substrate and the contrary trend for Fe content. The microhardness ( $\text{HV}_{0.05}$ ) of the surface is between 14 920~16 980 MPa and it decreases slightly after 1 year natural aging. The nanohardness reduces with Cr content decreasing in cross-section of chromized coatings. The Rockwell-C test results show that there are some radial cracks and spalls around the indentation craters. However, only radial cracks are presented around the indentation craters after 1 a natural aging, indicating the improvement of adhesion strength of the coatings to substrate.

**Key words:** pack-cementation chromizing; natural aging; phase structure; hardness; adhesion strength

---

Corresponding author: Wei Chunbei, Ph. D., Professorate Senior Engineer, Guangdong Institute of New Materials, Guangzhou 510651, P. R. China, Tel: 0086-20-37238071, E-mail: weichunbei@gdinm.com