

GCr15 销轴固体渗 Cr 层的生长机制及孔隙成因探索

王海峰¹, 王灿明¹, 刘婷婷¹, 宋强¹, 薛云岭², 马庆超³, 崔洪芝^{1,4}

(1. 山东科技大学 材料科学与工程学院, 山东 青岛 266590)

(2. 济南天盟新材料科技有限公司, 山东 济南 250000)

(3. 合鸿新材料科技有限公司, 山东 威海 264200)

(4. 中国海洋大学 材料科学与工程学院, 山东 青岛 266100)

摘要: 低扩渗效率和渗层孔隙是困扰着渗铬生产的 2 个重要难题。本研究采用固体包埋法在 GCr15 表面制备渗 Cr 涂层, 重点探讨了渗层的生长机制、孔隙成因及不同稀土氧化物的催渗作用。结果表明, 加入稀土氧化物后渗层厚度明显提高, 3 种稀土氧化物的催渗效率依次为 $Y_2O_3 > CeO_2 > La_2O_3$ 。渗 Cr 层明显的分为双层结构, 外层是以 $(Cr, Fe)_{23}C_6$ 相为主的多孔层, 内层为 $(Cr, Fe)_7C_3$ 相为主的致密层。扩渗初期在基材表面首先生成的 $(Cr, Fe)_{23}C_6$ 相层阻碍了表面活性 Cr 原子向内扩散, 其自身作为 Cr 源向内扩散促进了致密层的生长, Cr 原子扩散速度的差异及渗层中的应力是产生孔隙的主要原因。发现降低基体碳含量抑制 $(Cr, Fe)_{23}C_6$ 相层的生成或细化该相层晶粒增加 Cr 原子扩散通道可有效降低孔隙率, 这为改进渗铬层质量提供了一个重要思路。

关键词: GCr15; 固体渗 Cr; 孔隙成因; 稀土催渗; 销轴

中图分类号: TG174.445

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)05-1809-10

GCr15 是一种合金含量少、具有良好性能的高碳铬轴承钢, 在汽车工业中常用作传动链条销轴材料, 长期承受周期性循环载荷, 对表面耐磨性要求极高。为进一步加强其性能, 以满足更苛刻的服役环境, 通常对其进行表面渗碳、渗氮或渗金属等表面改性处理。其中, 固体表面包埋渗铬具有渗层硬度高、耐磨性、抗冲击性好、生产成本低等优势, 获得广泛的关注和应用。渗铬和渗碳、渗氮不同, C、N 原子半径较小, 以间隙方式扩散进入基体, 扩散激活能小, 扩散系数大。Cr 原子半径 ($R=0.124\ 91\ \text{nm}$) 和 Fe ($R=0.124\ 12\ \text{nm}$) 相近^[1-3], 主要以空位扩散方式进入基体, 所需激活能大, 扩散困难, 一般在 900~1200 °C 高温下进行渗铬处理。Wang 等人通过包埋渗工艺在 X70 钢上制备渗 Cr 层, 在 900 °C 经过 4 h 扩散后渗层厚度仅为 13 μm , 经过 12 h 扩散后渗层厚度增加到 23 μm ^[4]。提高温度或延长扩散时间对渗层厚度及结构有重要影响, Dong 等在 316L 不锈钢表面 1050 °C 保温 12 h 包埋渗 Cr 处理, 渗层厚度约 75 μm , 外层为 $Cr_{23}C_6$ 、 Cr_7C_3 、 Cr_2N 等富铬相, 并且有较多平均直径为 40 μm 的孔隙, 中

间层为 Fe-Cr 固溶相和 Cr_2C 等碳化物析出相, 内层以 Fe-Cr 固溶相为主, 和少量的 Fe-Ni、Cr-Ni 固溶相^[5]。李龙博等研究发现在 1090 °C 扩散时间和扩散层厚度呈抛物线关系, 表层 Cr/C 富集区与内层 Fe/Cr 扩散区两部分之间存在互扩散造成的 Kirkendall 孔洞, 在提高反应温度的条件下, 渗层的增厚主要是 Fe、Cr 扩散区的厚度增加^[6]。在渗铬层中普遍存在孔隙, 对其性能有重要影响, 但对于孔隙的形成机制目前仍缺少深入探讨。孔隙是因为渗铬过程中碳化物或氧化物与基体的界面受到卤化物粒子腐蚀生成气相造成, 孔隙生成是因为扩渗过程中 Cr、Fe、C 扩散速度不一致, 即 Kirkendall 效应造成; Agarwal 等认为渗层中的孔隙主要是由于缓冷过程中孔隙-间隙原子的交互作用造成^[7-8]; 而 Arzamasov^[9] 等认为孔隙的生成是由于柯肯达尔效应和渗层中碳化物生成产生的相变应力和热应力造成。近年来的文献对孔隙的生成机制探索较少, 大多笼统的将渗层中孔隙的生成归因于柯肯达尔效应。

稀土在渗碳、渗氮、渗金属等表面处理技术中有着广泛的应用, 稀土强化了界面物理、化学反应过程,

收稿日期: 2022-06-08

基金项目: 山东省自然科学基金 (ZR2020ME015); 泰山学者攀登计划 (tspd20161006)

作者简介: 王海峰, 男, 1996 年生, 硕士, 山东科技大学材料科学与工程学院, 山东 青岛 266590, E-mail: wanghaifeng96@yeha.com

对迅速提高工件表面渗剂浓度、加速扩散有重要作用, 即对界面的反应起促进作用^[10]。稀土辅助渗金属被证明有助于提高扩渗速率, 改善渗层微观结构和性能, 尤其是在渗剂中加入 Y_2O_3 、 La_2O_3 和 CeO_2 , 催渗效率显著, 获得广泛关注。Lin 等在渗剂中添加 La_2O_3 提高了渗层厚度, 并改善了渗层质量^[11]。唐相国等研究了不同稀土掺杂对渗铬层组织和性能的影响, 渗层致密, 且 Cr-RE 渗层显著提高基体表面硬度, Cr-Y 渗层硬度达 1520 HV(14896 MPa), Cr-La 渗层综合性能最好。但该方法由于渗层温度较低, 经 800 °C/6 h 扩渗后渗铬层厚度只有 10 μm 左右^[12]。在稀土渗铬工艺中, 渗铬层的生长机制, 孔隙的生成和稀土的催渗机理, 对渗层质量有重要影响。尤其是渗层中的孔隙, 不但降低渗层性能, 对渗铬销轴的后续精密加工带来极大的困难。因此, 研究渗层生长机制、探讨孔隙成因及稀土催渗作用, 改进渗铬工艺, 对于工业应用意义重大。本研究采用固体包埋法在 GCr15 表面制备渗 Cr 涂层, 重点探讨渗层的生长机制、孔隙成因及不同稀土氧化物的催渗作用。

1 实 验

选用 GCr15 销轴作为基体材料, 其规格为 $\Phi 10$ mm \times 10 mm。表面用 4000# 的砂纸打磨光滑, 使用酸性除锈剂浸泡 1 min 除去表面氧化皮, 然后无水乙醇超声清洗。选用铁铬粉 ($FeCr69C0.03$) 作为渗 Cr 源, NH_4Cl 作为催化剂, Al_2O_3 粉末作为惰性填料, 稀土氧化物粉末 (粒径 15~45 μm) 作为添加剂以探究不同稀土元素对热扩渗 Cr 的影响^[4, 12-17]。选用粉末配比(质量分数)如下:

- C1: 50%铁铬粉+4% NH_4Cl +46% Al_2O_3
- C2: 50%铁铬粉+4% NH_4Cl +43% Al_2O_3 +3% La_2O_3
- C3: 50%铁铬粉+4% NH_4Cl +43% Al_2O_3 +3% CeO_2
- C4: 50%铁铬粉+4% NH_4Cl +43% Al_2O_3 +3% Y_2O_3

使用电子天平称量粉末, 然后进行球磨混粉, 球磨后包埋粉末粒径 (0.1~60 μm) 分布如图 1 所示。将球磨后的粉末放入真空干燥箱中经 150 °C、30 min 烘干处理。渗 Cr 罐选用带盖瓷坩埚, 将 GCr15 销轴埋在球磨后粉末之中, 放入马弗炉 (MFLC-3/13P) 中进行渗 Cr 处理, 具体工艺如图 2 所示。扩渗完毕后, 样品随炉冷至室温, 取出后在无水乙醇中进行超声清洗。

采用扫描电子显微镜 (SEM, NANO FEI-450)、电子探针 (EPMA) 分析渗层组织结构, 采用 X 射线衍射仪 (XRD, D/Max 2500PC) 测定渗层相组成, Cu 靶, 管电压 40 kV, 管电流 100 mA, 扫描速率为 4°/min, 衍射范围为 20°~90°。

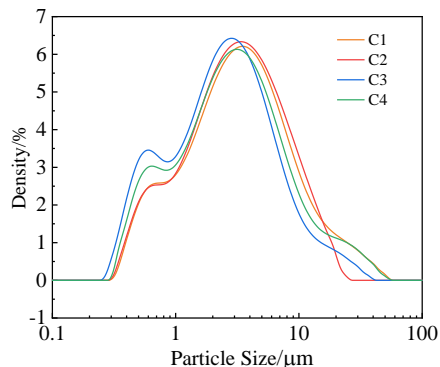


图 1 球磨混粉后的渗剂粒度分布曲线

Fig.1 Particle size distribution curves of infiltration agent after ball milling

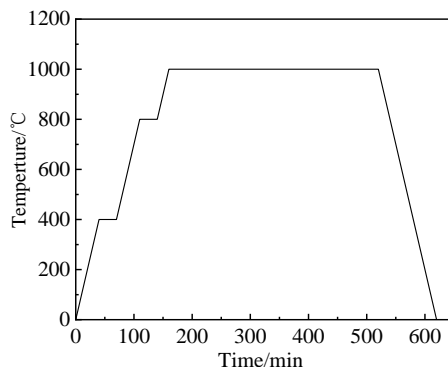


图 2 渗铬温度-时间曲线

Fig.2 Chromizing temperature-time curve

使用维氏硬度计 (Time-6610M Vickers) 测渗层硬度, 载荷 0.25 N, 加载时间 15 s, 在样品表面取 10 个点, 分别进行测试, 求取平均值为最终硬度值。

2 组织结构分析

2.1 渗层组织结构

图 3 所示为渗层截面形貌。C1 渗层厚度为 28.60 μm , C2 为 31.92 μm , C3 为 38.43 μm , C4 为 42.03 μm , 其厚度大小为 $C4 > C3 > C2 > C1$ 。明显看出, 在相同工艺条件下, 加入稀土元素的渗层较无稀土添加的渗层厚, 说明稀土氧化物的加入对包埋渗 Cr 具有显著催化作用, 催渗效率 $Y_2O_3 > CeO_2 > La_2O_3$ 。从图 3 中明显看出渗层分为 2 个区域, 表层为多孔层, 呈浅灰色, 在整个截面区域均有较多孔隙, 内层为致密层, 呈深灰色, 组织致密, 仅在局部区域有少量孔隙, 基体靠近渗层界面处称为过渡区。沿截面不同位置测量渗层厚度 6 次, 求取平均值, 测量结果如图 4 所示。4 种渗层的多孔层厚度规律为 $C1 (5.62 \mu m) < C2 (5.77 \mu m) < C3 (7.6 \mu m)$

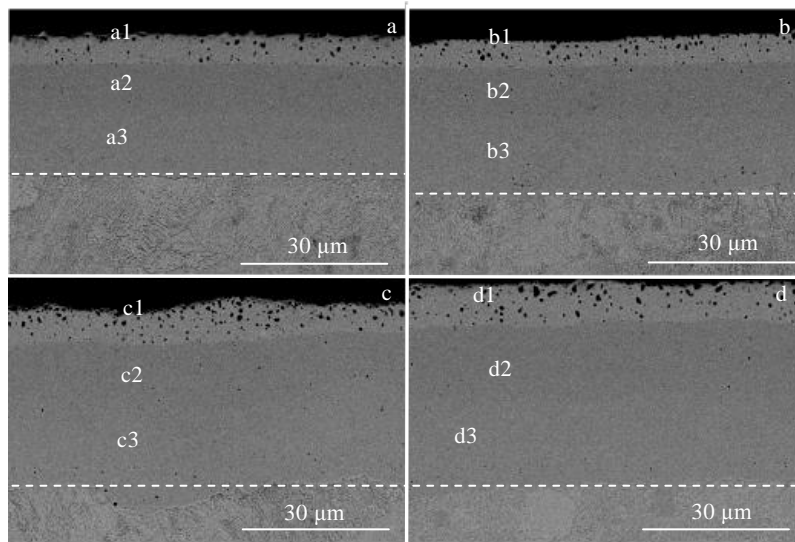


图 3 4 种渗层截面形貌

Fig.3 Cross section morphologies of four permeable layers: (a) C1, (b) C2, (c) C3, and (d) C4

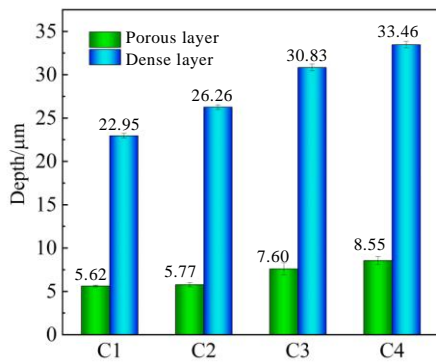


图 4 4 种渗层厚度

Fig.4 Thickness of four permeable layers

<C4 (8.55 μm), 致密层厚度规律为 C1 (22.95 μm)<C2 (26.26 μm) <C3 (30.83 μm)<C4 (33.46 μm)。加入不同稀土元素后多孔层和致密层厚度均呈增加的趋势, 但多孔层厚度仅有少量增加, 渗层增厚主要以致密层的厚度增加为主。

表 1 所示为图 3 各渗层多孔层、致密层和过渡区的成分分析, 图 5 为各渗层 EDS 线扫描结果。从表层到基体 Cr 含量梯度降低, Fe 含量梯度升高。碳含量则呈现出反向扩散的特征, 由基体向表面扩散, 过渡区碳含量最低, 致密层碳含量最高, 其次是多孔层。可以推测, 在高温扩渗的过程中, 在渗层中形成了不同化学计量比的碳化物相。

表 1 图 3 中渗层 EDS 分析结果

Table 1 EDS analysis results of the permeable layer in Fig.3 (wt%)

Element	a1	a2	a3	b1	b2	b3	c1	c2	c3	d1	d2	d3
C	4.67	6.55	2.38	3.87	6.56	2.66	4.06	6.55	3.26	4.28	6.37	2.97
Cr	80.38	58.89	47.76	82.41	58.63	31.32	80.70	58.89	47.29	80.10	60.09	44.21
Fe	14.23	33.98	49.86	13.23	34.27	65.51	14.66	33.98	49.04	15.06	33.02	52.40

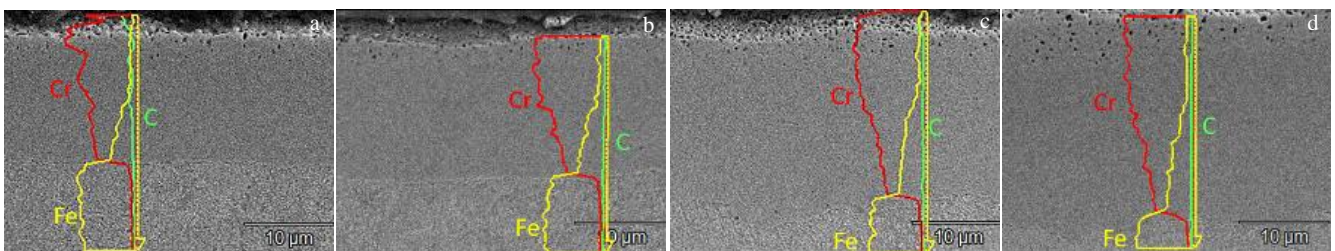


图 5 4 种渗层 EDS 线扫描分析

Fig.5 EDS line scanning analysis of four permeable layers: (a) C1, (b) C2, (c) C3, and (d) C4

图 6 所示为 4 种渗层多孔层和致密层磨抛和金相腐蚀后的表面形貌，从图中可以看出 4 种渗层多孔层表面均存在大量的微米级孔隙，多孔层孔隙大多分布于晶粒内部，少数存在于晶界处；致密层仅晶界处存在少量孔隙。4 种渗层多孔层的孔隙率如图 7 所示，可以看出渗层孔隙总的的变化趋势是 C1 渗层孔隙率最低，渗剂中添加稀土氧化物后孔隙率和孔径尺寸均呈现增大的趋势，特别是添加 Y_2O_3 后，孔径尺寸和孔隙率均为最大。

图 8 为 4 种渗层金相腐蚀后截面形貌，从图 8a~8d 可以得出，多孔层靠近致密层界面区域晶粒较细小，该区域孔隙较小，多孔层靠近表层区域孔隙较粗大，尤其是采用稀土 Y 催渗的渗铬层，孔径大且数目多（见图 8c, 8d, 8g, 8h）。从截面观测，大部分孔隙和晶

界相连，或靠近晶界位置，少数位于晶粒内部（见图 8e, 8f, 8g, 8h），这与图 6a1、6b1、6c1 和 6d1 中观测到的表面形貌恰好相反。致密层中部为细小的等轴晶，外侧为相对较粗大的等轴晶，靠近基体的区域为较粗大的柱状晶。出现这些晶粒形态的原因可能是由于在渗层生长的不同阶段，Cr、Fe、C 元素的扩散、碳化物形核、长大及相变等造成^[18]。

图 9 为 4 种样品的多孔层及致密层的 XRD 图谱。多孔层物相主要为 $(Cr,Fe)_{23}C_6$ ，沿(511)晶面择优生长，含有部分 $(Cr,Fe)_7C_3$ 及少量 Cr_2N 、 Fe_4N 相；致密层的物相主要为 $(Cr,Fe)_7C_3$ 相，沿(112)晶面择优生长，含有部分 $(Cr,Fe)_{23}C_6$ 、FeCr 金属间化合物及少量 Cr_2N 、 Fe_4N 相。渗层 C1 中 Cr 的氮化物的峰强最高，这

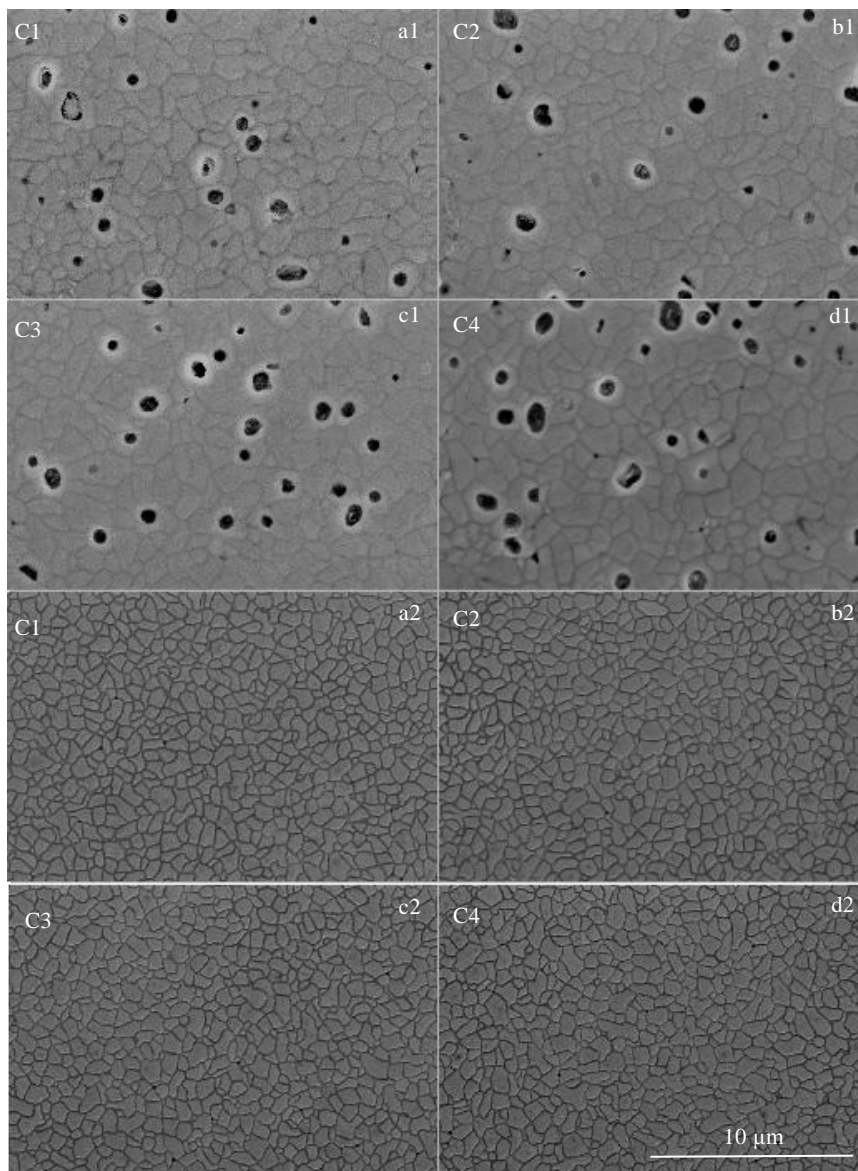


图 6 多孔层及致密层表面形貌

Fig.6 Surface morphologies of the permeable layers: (a1-d1) porous layer; (a2-d2) dense layer

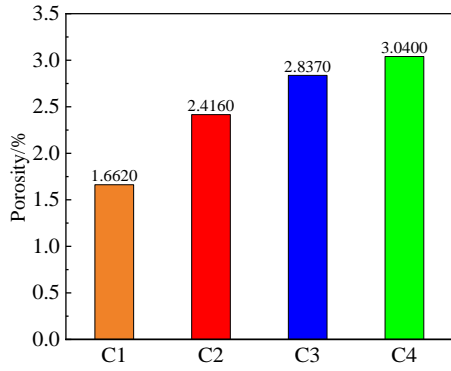


图7 4种渗层孔隙率

Fig.7 Porosity of four permeable layers

是由于其对应的渗铬罐内 N_2 分压最高, 加入稀土氧化物后由于生成了气相稀土氯化物, N_2 分压相应降低, 导致加入稀土氧化物的3种渗层 C2、C3、C4 扩散进入的 N 含量较渗层 C1 相比略低, 形成的 Cr 的氮化物也减少^[13, 19]。多孔层 Cr 含量高, C 含量低, 优先生成了 $(Cr, Fe)_{23}C_6$ 相, 致密层的 Cr 含量相对较低, Fe、C 含量高, 形成了以 $(Cr, Fe)_7C_3$ 为主的物相。在致密层中检测到 $FeCr$ 金属间化合物相, 推测该相应是在高温扩散后的冷却过程中, 由富 Cr 的 δ 相转变生成。因为 Cr 在 δ 相及晶界和相界处扩散速度快, 在 1000 °C 扩散温度下, 致密层的 δ 相的存在为 Cr 向内扩散提供了一个快速通道, 使致密层的生长速度远大于以 $(Cr, Fe)_{23}C_6$ 相为主的多孔层的生长速度。

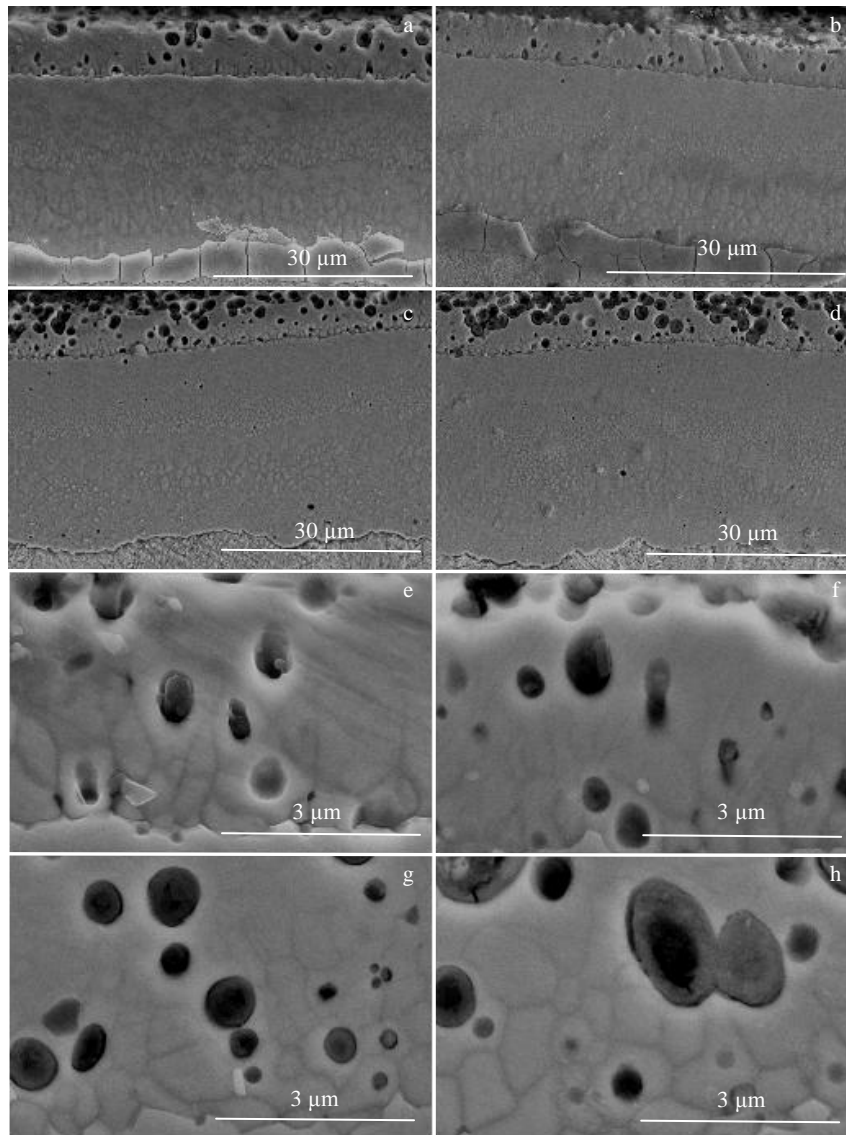


图8 4种渗层截面腐蚀形貌

Fig.8 Sectional corrosion morphologies of four permeable layers: (a, e) C1, (b, f) C2, (c, g) C3, and (d, h) C4

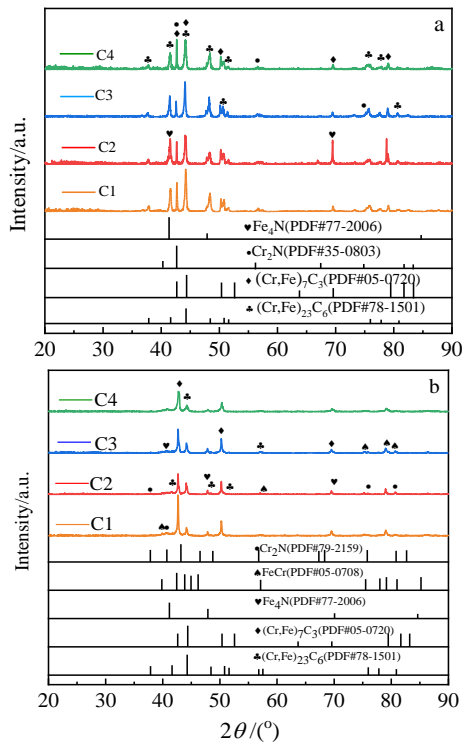


图 9 4 种渗层 XRD 图谱

Fig.9 XRD patterns of four permeable layers: (a) porous layer and (b) dense layer

2.2 显微硬度

为检测渗层的硬度，使用维氏硬度计在载荷为 0.25 N 加载 15 s 的条件下对 4 种渗层表面进行维氏硬度测试，不同渗层表面随机取 10 个点求取平均值，4 种渗层多孔层及致密层表面硬度如图 10 所示。4 种渗层多孔层显微硬度(HV_{0.25})无明显差别，均在 1700 HV (16 660 MPa)以上，致密层的显微硬度明显大于多孔层，渗层 C2 硬度值最低，也达到了 1860 HV (18 228 MPa)。总体来看，致密层的渗层硬度均大于多孔层，其原因可能有两点：一是因为多孔层表面存在大量的孔隙，而致密层均匀连续无空隙，缺陷的存在使多孔层硬度值偏低；二是致密层及多孔层元素含量存在差异，致密层的(Cr,Fe)₇C₃相较多，硬度值有所提高^[20]。

3 讨论

3.1 渗层的形成机理

在渗 Cr 过程中，固体粉末中的 NH₄Cl 先分解出 HCl，HCl 与 Cr 粉末反应，生成 CrCl_x，再与基体中的 Fe 反应形成活性 Cr 原子，被吸附到基体表面。在 1000 °C 下，GCr15 基体为 γ 相奥氏体组织，因为晶格界面存在较多的空位和畸变能，还原出来的 Cr 原子首先在 γ 相界面吸附、集聚，并沿着晶界向内扩散（见图

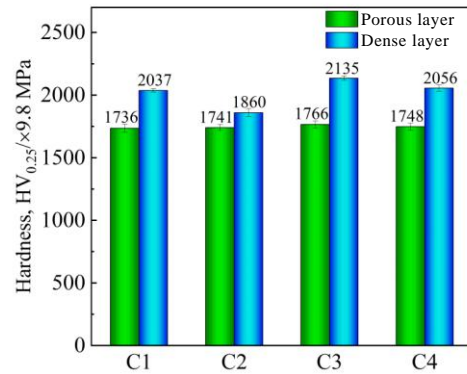


图 10 4 种渗层表面维氏硬度值

Fig.10 Vickers hardness values of four permeable layers

11a)。另一方面，由于 Cr 和 C 具有较负的混合焓^[21]($\Delta H_{Cr-C}^{mix} = -61$ kJ/mol)，和 Fe 比较属于较强碳化物形成元素，大量活性 Cr 原子在表面吸附、扩散，诱发基体 γ 相中的 C 向表面扩散，表面吸附的活性 Cr 原子优先与基体扩散而来的 C 原子结合，形成 Cr 的碳化物相，形成了最初的渗层。受浓度差的驱动，Fe 原子向渗层扩散，Cr、Fe 原子具有相似的半径，部分 Fe 原子置换 Cr 在表面形成了富铬的(Cr,Fe)₂₃C₆相，如图 11b 所示。

随着扩散反应的进行，当基体表面覆盖一层 (Cr,Fe)₂₃C₆ 富铬相后，表面吸附活性 Cr 原子和基体被该富铬相层隔离，由于 Cr-C 化学键能大，表层 Cr 原子在(Cr,Fe)₂₃C₆相中的扩散系数远远小于间隙溶质原子 C 的扩散系数，此时，(Cr,Fe)₂₃C₆相层的生长以外延生长为主，约 70%的渗层为外延生长，30%的为向内扩渗生长^[9]。表面形成的(Cr,Fe)₂₃C₆相层在基体界面可作为 Cr 源向基体扩散，基体中的 C 原子继续向渗层方向扩散，靠近基体界面的(Cr,Fe)₂₃C₆相部分转化为(Cr,Fe)₇C₃相，同时渗入基体的 Cr 和 C、Fe 反应生成新的(Cr,Fe)₇C₃相（见图 11c，11d）^[22]。在致密层中检测到了少量的 FeCr 金属间化合物相，结合各渗层成分分析结果，致密层对应成分测量点 Cr 含量降低，Fe 含量升高，可以推测在致密层生长过程中，首先 Cr 原子扩散进入基体表面的 γ 相，C 向富 Cr 区集聚析出(Cr,Fe)₇C₃相，部分 γ 相富 Cr 后转变为 δ 相，在扩渗前沿形成了碳化物相和 δ 相共存区域，δ 铁素体相的存在提高了 Cr 原子向基体扩散的速度，表层(Cr,Fe)₂₃C₆相区的 Cr 原子源源不断的向内部扩散，(Cr,Fe)₇C₃相区不断增厚，在致密层中形成了如图 12 所示的 3 层结构，上粗晶区主要为形核后长大的(Cr,Fe)₇C₃相，细小的等轴晶为初始析出尚未长大的(Cr,Fe)₇C₃相，下粗晶区推测为扩散界面前沿 γ 相富 Cr 后转变为 δ 相，在扩散过程中，析出部分

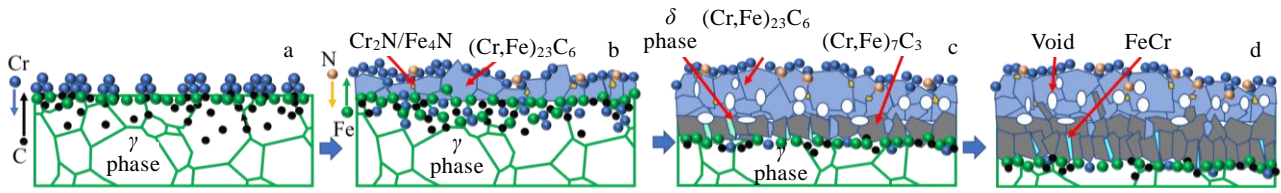


图 11 渗层形成过程示意图

Fig.11 Schematic of formation process of permeable layer

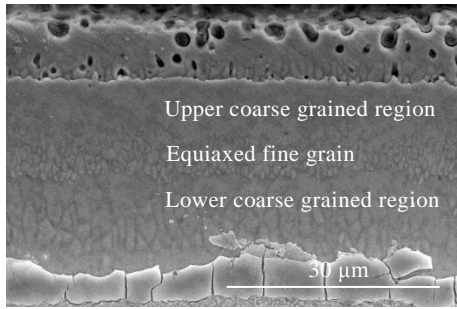


图 12 C1 致密层腐蚀形貌

Fig.12 Corrosion morphology of permeable dense layer C1

(Cr,Fe)₇C₃ 相, 在冷却后又产生 $\delta \rightarrow \sigma$ 相 (FeCr 金属间化合物) 转变, 合金相含量多, 高温下晶粒易于长大, 故晶粒较粗。基体 γ 相自 1000 °C 缓慢冷却到室温后形成了过共析组织。

3.2 孔隙的生成

从图 6 和图 8 可以看出, 渗铬层孔隙主要存在于外侧 (Cr,Fe)₂₃C₆ 相区, 致密层存在的少量孔隙存在于晶界位置。关于渗铬层中孔隙的成因, 大量文献研究认为主要有以下因素造成:

(1) 由于 Cr, Fe 原子在渗层中的扩散速度差异, 在晶界处形成空位聚集, 即 Kirkendall 效应造成^[23]。

(2) 在扩渗过程中, 由于 Cr 的碳化物析出产生体积变化产生相变应力, 以及渗层中合金相的线膨胀系数大于碳化物的线膨胀系数, 渗后温度降低过程中产生内应力, 两者叠加易在碳化物相界面产生孔隙。

对比图 6 所示多孔层表面形貌和图 8 所示截面形貌, 发现 4 种渗层的孔隙分布有一个共同的规律: 在多孔层表面形貌图中, 孔隙多分布于晶粒内部, 仅有少量的孔隙位于晶粒边界, 在截面形貌图中, 孔隙多为晶界位置或晶界附近。结合图 13 C4 多孔层进一步说明孔隙的分布特点和生长机制。在高温扩渗过程中, 当 (Cr,Fe)₂₃C₆ 富 Cr 相层生成后, 阻碍了表面吸附的活性 Cr 原子向内扩散, 同时该富 Cr 相中的 Cr 继续向基体扩散。图 13b 中孔隙 1 位置下边界和晶间相连, 上

边界位于晶内, 该位置 Cr 原子沿着晶界扩散离开该区域的速度远远大于孔隙上部 Cr 原子通过晶内扩散进入该区域的速度, 形成了大量空位, 高温下空位迁移、集聚形成了 1 类型的孔隙。在图 13b 孔隙 3 位于晶内, 其尺寸小于孔隙 1, 推测是这类孔隙在产生初期和晶界接触, 随着晶粒的长大, 晶界的迁移合并进入晶内, 其生长受到抑制, 尺寸一般小于孔隙 1。孔隙 1 和孔隙 3 形状均为球形或椭球形, 构成了多孔层的主要孔隙形态, 其产生的主要原因应为 Kirkendall 效应^[8, 23-28]。在图 13a 中可以看到孔隙 2 为三角形或多边形, 一般为多晶界相交位置, 推测其应该是由碳化物析出导致体积变化产生的相变应力和渗后冷却过程中的收缩应力作用下产生。

综上所述, 渗层中的主要孔隙 1 和 3 由于富铬相层中 Cr 原子沿晶界和晶内扩散速度差异导致, (Cr,Fe)₂₃C₆ 富 Cr 相层的生成即阻碍了表面活性 Cr 原子扩散进入基体, 降低了扩散速度, 同时也诱发了孔隙的生成和长大。在扩渗过程中通过抑制 (Cr,Fe)₂₃C₆ 富 Cr 相层的生成或细化 (Cr,Fe)₂₃C₆ 晶粒, 为表面活性 Cr 原子扩散进入基体提供更多通道则有利于提高扩渗速度和降低渗层孔隙率, 这为低孔隙率扩渗涂层的高效制备提供了一个新的思路。为验证这一结论, 在相同的工艺条件下采用 C1 配方和纯铁作为基体进行扩渗处理, 结果如图 14 所示, 渗层平均厚度达到了 48 μm , 显著大于在 GCr15 扩渗的渗层厚度。渗层表面仅有极细小的 Kirkendall 孔, 应为 Cr、Fe 原子扩散速度不一致产生, 进一步验证了上述分析结论。

3.3 稀土催化扩渗反应

在相同工艺条件下, 加入稀土元素的渗 Cr 层较无稀土添加的渗层厚, 说明稀土氧化物的加入对包埋渗 Cr 具有催化作用, 结合图 3 所示渗层截面形貌, 催渗效率 $\text{Y}_2\text{O}_3 > \text{CeO}_2 > \text{La}_2\text{O}_3$ 。稀土元素的催渗作用主要有两点: 参与扩渗反应; 清洁试样降低扩渗需要的激活能。稀土是表面活性元素, 当它吸附于 GCr15 销轴表面后, 将破坏金属表面的氧化膜, 夺取其中的氧, 清除表面的污染物, 有利于活性 Cr 原子吸附于工件表

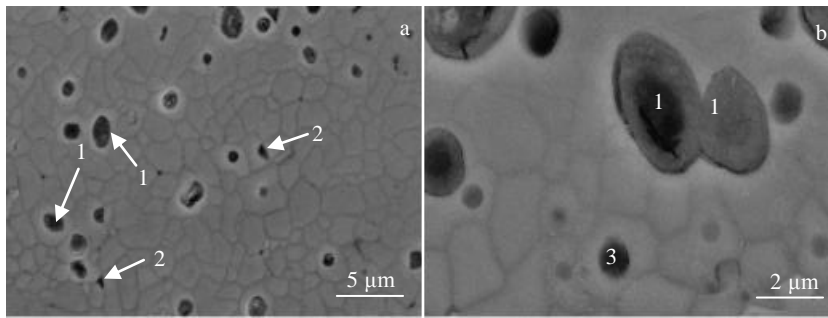


图 13 C4 多孔层表面和截面形貌

Fig.13 Surface (a) and section (b) morphologies of C4 porous layer

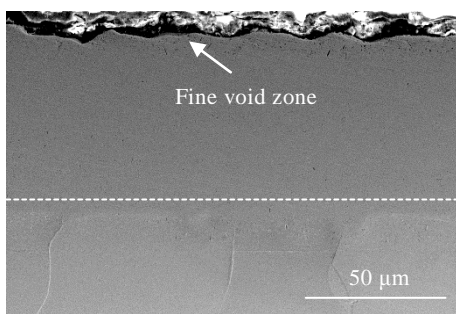


图 14 纯铁渗层截面形貌

Fig.14 Section morphology of pure iron permeable layer

面。同时，稀土元素还能向钢件内部扩散，渗入后将优先占据晶界、空位、位错等缺陷位置。由于其原子半径比 Fe 大，从而使周围晶格畸变严重，使晶体位错密度剧增，为活性 Cr 原子向钢件内部扩渗提供了良好的运输通道，提高了扩散速率，从而起到了催渗作用^[29-30]。图 4 渗层厚度的不同说明不同稀土氧化物的催渗作用存在差异。分析其原因如下：首先，添加相同质量稀土氧化物的条件下，经计算实际加入包埋粉末的稀土原子数 $N_Y > N_{La} > N_{Ce}$ ，则参与反应的稀土原子数 $N_Y > N_{La} > N_{Ce}$ ；其次，3 种稀土元素的原子半径 $R_{La}(0.18790 \text{ nm}) > R_{Ce}(0.18247 \text{ nm}) > R_Y(0.18015 \text{ nm})$ ，稀土元素原子半径越大，扩渗进入基体产生的晶格畸变程度越大，所需的扩散激活能越高^[26]。依据 Arrhenius 方程，扩散系数：

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (1)$$

式中， D_0 为扩散常数， Q 为扩散激活能， R 是气体常数， T 为扩散温度。扩散激活能越大，扩散系数越小，因此 Y、Ce 原子较 La 原子更易通过扩散的方式进入基体，引起基体 α -Fe 产生较大的晶格畸变和较多的晶

格缺陷^[29, 31-32]，为活性 Cr 原子向钢件内部扩渗提供更多的运输通道，提高了扩散速率。所以加入相同质量的 3 种稀土氧化物，催渗作用 $Y_2O_3 > CeO_2 > La_2O_3$ 。

4 结 论

1) 1000 °C 下采用固体包埋法在 GCr15 销轴表面渗铬处理，渗层明显的分为多孔层和致密层双层结构，多孔层以 $(Cr,Fe)_{23}C_6$ 相为主，含有部分 $(Cr,Fe)_7C_3$ 及少量 Cr_2N 、 Fe_4N 相；致密层的物相主要为 $(Cr,Fe)_7C_3$ 、含有部分 $(Cr,Fe)_{23}C_6$ 、 $FeCr$ 金属间化合物及少量 Cr_2N 、 Fe_4N 相。

2) 渗 Cr 层的主要生长机制为首先在工件表面形成了连续的 $(Cr,Fe)_{23}C_6$ 相层，然后 Cr 原子从 $(Cr,Fe)_{23}C_6$ 相层扩散进入基体形成了 $(Cr,Fe)_7C_3$ 相致密层。由于 Cr 原子扩散速度差异及渗层中的应力影响，在 $(Cr,Fe)_{23}C_6$ 相层中产生了大量球形或椭球形的孔隙及少量的不规则晶间孔隙。

3) 在扩渗过程中通过抑制 $(Cr,Fe)_{23}C_6$ 富 Cr 相层的生成或细化 $(Cr,Fe)_{23}C_6$ 晶粒，可有效减少表面吸附 Cr 原子的扩散阻力，提高扩渗速度和降低渗层孔隙率，这为低孔隙率渗铬涂层的高效制备提供了一个新的思路。

4) 添加稀土氧化物可有效提高扩渗速度，增大渗层厚度，相同工艺条件下， Y_2O_3 表现出了最佳的催渗效果。

参考文献 References

[1] Senkov O N, Miracle D B. *Materials Research Bulletin*[J], 2001, 36: 2183
 [2] Wen Yanni(文艳妮). *Mechanism of Vacancy Formation and Atomic Migration in Metals*(金属中空位形成与原子迁移机制研究)[D]. Xian: Shaanxi Normal University, 2011

- [3] Pan Long(潘 龙). *Atomic Scale Simulation of Cr Diffusion in FeCr Alloy*(Cr 在 FeCr 合金中扩散过程的原子尺度模拟研究)[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2015
- [4] Wang Qinying, Yashar Behnamian, Luo Hong *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2017, 419: 197
- [5] Dong Zhihao, Zhou Tong, Liu Jie *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 366: 86
- [6] Li Longbo(李龙博), Li Zhengxian(李争显), Liu Lintao(刘林涛) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(5): 1743
- [7] Agarwal Vishal, Marder Arnold R. *Materials Characterization* [J], 1996, 36(1): 35
- [8] Zou Jian(邹 建). *Study on Kirkendal Hole Growth and Its Inhibition at Microsolder Joint Interface*(微焊点界面的柯肯达尔孔洞生长及其抑制研究)[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2011
- [9] Arzamasov B N, Mel'nikov R A. *Metal Science and Heat Treatment*[J], 1994, 36(5-6): 237
- [10] Zhang Hongxia(张红霞), Zhao Yvmei(赵玉梅), Shi Zhenfeng(师侦峰). *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2011, 36(3): 91
- [11] Lin Naiming, Xie Faqin, Zhong Tao *et al.* *Advanced Materials Research*[J], 2009, 79: 1075
- [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] Hu Y Q, Chen F, Xiang Z D. *Journal of Power Sources*[J], 2019, 414: 167
- [14] Ma Chaoping(马朝平). *Study on Preparation Technology and Microstructure Properties of Cr Layer on 40Cr Material Surface*(40Cr 材料表面 Cr 层制备工艺及组织性能研究)[D]. Chongqing: Chongqing University of Technology, 2017
- [15] Yong Weifan(雍伟凡). *Experimental Study on Rare Earth Salt Bath Chromizing*(稀土盐浴渗铬试验研究)[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2011
- [16] Zhao Xiaobo(赵晓博). *Study on Chromizing Mechanism of Low Temperature Solid Powder*(低温固体粉末渗铬机理的研究)[D]. Jinan: Shandong University, 2011
- [17] Zhu Limin(朱利敏). *Study on Chromizing Coating Modified by Rare Earth Oxides and Its Oxidation Properties*(稀土氧化物改性的渗铬涂层及氧化性能的研究)[D]. Fuxin: Liaoning Technical University, 2004
- [18] Lei Fengrong(雷丰荣). *Study on Microstructure and Properties of TD Salt Bath Vanadium Layer on 40Cr Steel Surface*(40Cr 钢表面 TD 盐浴渗钒层的组织与性能研究)[D]. Chongqing: Chongqing University of Technology, 2020
- [19] Lu X J, Xiang Z D. *Surface and Coatings Technology*[J], 2017, 309: 994
- [20] Wang Qiuling(王秋领). *Study on TD Chromizing Carbide Coating for Cold Mold Material*(冷作模具材料 TD 渗铬碳化物覆层研究)[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2010
- [21] Ping Xuelong, Fu Hanguan, Sun Shuting *et al.* *Transactions of the Institute of Metal Finishing*[J], 2018, 96(6): 304
- [22] Sorin Iorga, Mihai Cojocaru, Adriana Chivu *et al.* *Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science*[J], 2014, 45A(7): 3088
- [23] Francesco Bozza, Giovanni Bolelli, Carlo Giolli *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2014, 239: 147
- [24] Shao Wei, Cui Yuwen, Zhou Chungun. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2019, 50(6): 2945
- [25] Xie S L, Wang Z B, Lu K. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2019, 35(3): 460
- [26] Yang Yang, Dai X Z, Yang X R *et al.* *Acta Materialia*[J], 2020, 196: 347
- [27] Tuba Yener. *Vacuum*[J], 2019, 162: 114
- [28] Zeng Z, Natesan K, Cai Z *et al.* *Nature Materials*[J], 2008, 7(8): 641
- [29] Lin Naiming, Xie Faqin, Zhong Tao *et al.* *Journal of Rare Earths*[J], 2010, 28(2): 301
- [30] Li Jie(李 杰), Yv Kanglun(俞康伦). *Journal of National University of Defense Technology*(国防科技大学学报)[J], 1996(1): 50
- [31] Peng X, Yan J, Dong Z *et al.* *Corrosion Science*[J], 2010, 52(5): 1863
- [32] Liu Zongjie, Zhao Xiongsheng, Zhou Chungun *et al.* *Corrosion Science*[J], 2015, 92: 148

Growth Mechanism and Pore Formation of Solid Chromizing Layer of GCr15 Pin

Wang Haifeng¹, Wang Canming¹, Liu Tingting¹, Song Qiang¹, Xue Yunling², Ma Qingchao³, Cui Hongzhi^{1,4}

(1. School of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

(2. Jinan Tianmeng New Material Technology Co., Ltd, Jinan 250000, China)

(3. Hehong New Material Technology Co., Ltd, Weihai 264200, China)

(4. School of Materials Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: Low diffusion efficiency and porous layer are two important problems in chromizing production. In this research, Cr-permeable coating was prepared on GCr15 surface by solid embedding method. The growth mechanism of permeable layer, pore formation and the effect of different rare earth oxides on permeable layer were discussed. The results show that the permeability layer thickness increases obviously after adding rare earth oxides, and the permeability efficiency of the three rare earth oxides is $Y_2O_3 > CeO_2 > La_2O_3$. The Cr permeable layer is obviously divided into two layers, the outer layer is porous layer dominated by $(Cr,Fe)_{23}C_6$ phase, and the inner layer is dense layer dominated by $(Cr,Fe)_7C_3$ phase. The $(Cr,Fe)_{23}C_6$ phase layer, which is first generated on the substrate surface at the early stage of diffusion, inhibits the inward diffusion of active Cr atoms and promotes the growth of the dense layer as a Cr source. The difference in the diffusion rate of Cr atoms and the stress in the permeable layer are the main reasons for the formation of pores. It is found that reducing the carbon content of substrate inhibits the formation of $(Cr,Fe)_{23}C_6$ phase layer or refines the grain of the phase layer to increase the diffusion channel of Cr atom which can effectively reduce the porosity. It provides an important idea for improving the quality of chromizing layer.

Key Words: GCr15; pack cementation Cr; pore origin; rare earth infiltration; pin

Corresponding author: Wang Canming, Professor, School of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, P. R. China, E-mail: wangcanming@sdust.edu.cn