

稀土元素在铬钒共渗中的作用

李 杰 俞康伦

(国防科技大学材料工程与应用化学系 长沙 410073)

摘 要 研究了稀土元素在铬钒共渗过程中的作用。结果表明,稀土元素能有效地改善铬钒共渗层结构,提高共渗层生长速度和性能。讨论了稀土元素的催渗机理。

关键词 铬钒稀土共渗, 铬钒共渗, 渗金属, 稀土元素

分类号 TG146.45, TG156.8

Effect of Rare Earth Elements in Chromvanadizing

Li Jie Yu Kanglun

(Department of Material Engineering and Applied Chemistry, NUDT, Changsha, 410073)

Abstract This paper deals with the effect of rare earth elements in Chromvanadizing processes. The results show that rare earth elements can efficiently improve the structures of the Chromvanadizing layer, the rate of growth and properties of diffusion layer. The Catalytic mechanism of rare earth elements is also discussed.

Key words RE - chromvanadizing, chromvanadizing, diffusion metallizing, rare earth element

近年来,稀土元素在表面化学热处理中的应用获得了迅速发展。特别是稀土元素在渗碳、碳氮共渗、渗硼、渗铝等方面的应用,国内外研究较多^[1~5],但对稀土元素在铬钒共渗中的作用,目前尚未见报导。本研究利用稀土-铝中间合金与铬钒共渗,以期研究稀土元素对铬钒共渗层的影响。

1 试验过程

1.1 试验条件

(1) 试验材料: 45, T₁₀, 9CrSi, Cr12M₀V, GCr15 等碳钢及合金钢。

(2) 硼砂盐浴主要成份: 70%~无水硼砂, 10%~Cr₂O₃, 10%~V₂O₅, 适量粒状稀

土-铝中间合金。

本试验所用基盐为工业硼砂，供铬、钒剂均选用氧化物粉末，以利于悬浮。还原剂选用含 14% 左右混合稀土 (La、Ce) 元素的铝中间合金。

1.2 试验操作

首先将 1/4 或 1/3 的工业硼砂置于不锈钢 (1Cr18Ni9Ti) 坩埚 ($\phi 180 \times 300 \times 3\text{mm}$) 中，并在 7.5kW (额定温度 1300°C) 井式电炉中加热熔融，然后分期分批将 Cr_2O_3 、 V_2O_5 粉末及细颗粒稀土-铝中间合金加入坩埚中。每加入适量 Cr_2O_3 、 V_2O_5 及稀土-铝中间合金后，需搅拌均匀，再复盖一层硼砂，再熔融。如此重复操作，直至全部配料进入坩埚并完全熔融搅拌均匀后，方能将炉温升到铬钒-稀土共渗温度，并按文献[6]的工艺进行共渗试验。经共渗处理后的试样，需用沸水煮去表面残盐，以备组织结构分析及性能试验。

2 试验结果及分析

2.1 共渗层组织结构

2.1.1 金相显微组织

铬钒-稀土共渗层光学金相显微组织与铬钒共渗层^[6]基本相同，在 3% 硝酸酒精溶液中浸蚀后，渗层均呈白亮带，均存在不同程度的中间过渡区。唯前者渗层较厚，强韧性更好。

2.1.2 χ -射线相结构分析

对铬钒-稀土共渗层 χ -射线相结构分析表明，共渗层中的基本相结构是由 VC、 C_7C_3 、 $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ 及 Cr_{23}C_6 等混合物构成。由于试验条件所限，对某些含有较多强碳化物形成元素的合金钢渗层中，可能存在的少量其他特殊碳化物以及稀土元素化合物，均未能获得证实。

2.1.3 共渗层中元素分布

应用日产 H-800 电镜能谱仪对铬钒-稀土共渗层进行元素分布分析表明：

- (1) 共渗层中存在稀土元素 (La、Ce)，且在过渡区靠近白亮层一侧含量较高；
- (2) 与铬钒共渗层相比较，加稀土元素的共渗层相应微区铬钒含量略有提高，如表 1 所示。

表 1 T_{10} 钢共渗层铬、钒、铁元素定点微区成分 (%)

定 点		1	2	3	4	5	6	7	8
铬	未加 RE	58.19	57.35	55.60	49.78	30.77	12.04	6.55	/
	加 RE	61.70	60.85	59.30	54.60	46.40	30.84	15.48	6.57
钒	未加 RE	31.31	27.23	22.49	16.67	13.25	10.25	6.49	/
	加 RE	35.10	31.08	28.20	25.35	21.83	14.29	8.56	3.30
铁	未加 RE	10.50	15.42	21.91	33.55	55.98	77.71	86.96	/
	加 RE	3.20	8.07	12.50	20.05	31.77	54.87	75.96	90.13

注：(i) RE 表示稀土元素；(ii) 放大倍数 500，第一点距试样表面边沿 $5\mu\text{m}$ ，以后各点均相距 $5\mu\text{m}$ 。

2.2 共渗层厚度及硬度

利用显微硬度计测定铬钒-稀土共渗层厚度(平均值)及硬度,其结果如表2所列。由表2可看出:

(1) 铬钒-稀土共渗与铬钒共渗一样,钢基体中含碳量越高,则渗层越厚;强碳化物形成元素含量越高,则渗层越薄;

(2) 加入一定量的稀土元素,不仅能提高渗层硬度,而且可明显增加相同工艺条件下的渗层厚度。

表2 45、T₁₀、GCr₁₅、9CrSi、Cr12M₀V钢共渗层厚度及硬度值

钢号		45	T ₁₀	GCr ₁₅	9GSi	Cr12M ₀ V
共渗层厚度(μm)	未加RE	20~	30~	20~	25~	16~
	加RE	30~	40~	28~	36~	25~
共渗层硬度(HV)	未加RE	2125	2256	2472	2560	2850
	加RE	2325	2445	2500	2825	3100

2.3 共渗层的耐蚀性能

2.3.1 耐高温氧化性能

将铬钒共渗件与铬钒-稀土共渗件一起置于850℃高温空气炉中,加热保温30min后,取出空冷至室温,再入炉加热保温30min,再取出空冷之,如此反复试验40次。同时观察试样表面形貌,最后称得氧化增重,结果如表3所列。由表3可看出,铬钒-稀土共渗层耐高温氧化性能明显优于铬钒共渗层。文献[7]认为,在高温氧化性气氛中,共渗层中的稀土原子将优先氧化,形成弥散细小的氧化物晶核。一方面,这可使氧化膜晶粒细化,增加氧化膜致密度,改善氧化膜的强韧性与粘附性,从而提高了共渗层的耐高温氧化性能;另一方面,这些弥散、细小、稳定的稀土氧化物质点,将起钉扎晶界与位错的作用,因而可以抑制高温时的晶粒长大过程。

2.3.2 耐酸蚀性能

将T₁₀及Cr12M₀V钢铬钒共渗件与铬钒-稀土共渗件分别置于20%HCl和25% HNO₃溶液(室温)中浸泡不同时间,测定其腐蚀失重,其结果如表4所列。由表4可知,加稀土的铬钒共渗层耐酸蚀性能最强。这主要与稀土元素使渗层氧化膜致密度增加,电位分布趋于均匀以及渗层表面钝化性能提高等因素有关。

表3 T₁₀、GCr₁₅钢共渗层耐高温氧化性能

循环次数	T ₁₀ 钢		GCr ₁₅ 钢	
	加RE	未加RE	加RE	未加RE
4次	表面呈灰色 未起皱皮	同左	表面呈灰色 未起皱皮	同左
10次	同上	表面呈深灰色 有皱皮	同上	表面呈深灰色 有皱皮
40次	表面呈暗灰色 粗糙、未起皱皮	表面呈暗红色 有大量氧化物瘤子	表面呈暗灰色 粗糙、未起皱皮	表面呈暗红色 有少量氧化物瘤子
平均单位面积 增重(mg/cm ²)	22.54	33.12	15.35	26.44
增重率(%)	1.45	2.04	1.05	1.61

表 4 T₁₀、Cr12M₀V 钢共渗层分别在 20% HCl 和 25% HNO₃ 溶液 (室温) 中的耐蚀性 (单位面积失重, mg/cm²)

腐蚀时间(h)		18		36		72		96	
腐蚀介质		20% HCl	25% HNO ₃	20% HCl	25% HNO ₃	20% HCl	25% HNO ₃	20% HCl	25% HNO ₃
T ₁₀	未加 RE	2.45	3.04	3.52	4.55	5.65	7.78	8.75	9.65
	加 RE	1.2	1.36	1.73	2.44	2.95	4.25	4.67	5.15
Cr12M ₀ V	未加 RE	0.12	0.15	0.21	0.29	0.36	0.45	0.47	0.65
	加 RE	0.05	0.10	0.11	0.17	0.18	0.26	0.20	0.31
1Cr18Ni9Ti		3.52	4.70	4.47	5.67	7.83	8.85	9.78	10.84

2.4 共渗层的耐磨性能

在 MM-200 型耐磨试验机上, 对 9CrSi 钢铬钒-稀土共渗件与铬钒共渗层进行试验。其试验条件与文献^[6]中规定相同, 被测试样为上试件, 标准磨块 (Cr12M₀V 钢制件) 为下试件, 试验结果如表 5 所列。由表 5 可知, 在铬钒共渗件中, 加入一定量稀土元素, 可使其耐磨性提高三倍左右。这是因为, 稀土元素的渗入, 在保证提高渗层硬度的条件下, 还能改善渗层组织结构, 降低渗层脆性, 进而提高其耐磨性能^[8]。

表 5 9CrSi 钢共渗层耐磨性试验数据

试验时间 (min)	铬钒共渗件		铬钒—稀土共渗件	
	磨损量(mg)	摩擦系数	磨损量(mg)	摩擦系数
20	1.52	0.44	0.51	0.34
40	2.34	0.50	0.82	0.40
60	4.28	0.55	1.45	0.45

3 稀土元素在铬钒共渗过程中作用机理探讨

稀土元素在铬钒共渗过程中的作用, 十分复杂, 根据本试验结果及其分析, 我们认为, 主要有如下两大类作用。

(1) 还原作用: 稀土元素 (La、Ce) 的电负性较低, 极易成为正离子, 和氧的亲合力很强, 并能形成稳定的稀土氧化物。这些稀土氧化物常呈极性分子, 具有较强的吸附性, 是良好的络合载体, 它能促进活性原子 [Cr]、[V] 迁移到钢件表面。稀土元素的还原性通常比铝强得多, 它能夺取金属氧化物中的氧, 使金属还原。在铬钒共渗过程中, 这种还原性, 实际上是被用来促进渗剂 (Cr₂O₃、V₂O₅) 分解。故在本试验中, 稀土元素的存在, 能更有利于活性原子 [Cr]、[V] 的产生, 从而, 提高了钢表面活性原子 [Cr]、[V] 浓度, 为大量铬钒等活性原子的渗入提供了便利条件。

(2) 催渗作用: 稀土元素是表面活性吸附元素, 当它吸附于钢件表面后, 既能净化、活化钢件表面, 增加表面活性中心, 加速渗剂分解和吸收, 促使铬钒等原子向钢件内部扩渗; 同时, 还能向钢件内部渗透、扩散。渗入钢件内部的稀土原子, 将优先占据晶界、空位、位错等晶体缺陷。由于其原子半径比铁大, 从而使周围铁原子晶格畸变严重, 形

成一定数量的双空位型或原子空位团型缺陷，使晶体位错密度剧增。这就为铬钒碳等活性原子向钢件内部扩渗提供了良好的运输通道，提高了铬钒活性原子扩散速率，从而起到了催渗作用。

4 结 论

(1) 稀土元素的加入，能明显改善铬钒共渗层组织结构，提高其强韧性和耐磨抗蚀性能；

(2) 在铬钒共渗过程中，稀土元素可以通过双空位型或原子空位团型缺陷，加速铬钒碳等活性原子向钢件内部扩渗，具有明显的催渗作用。

参 考 文 献

- 1 陈涛. 稀土硅镁—三氧化二铬—硼砂盐浴渗铬的研究. 金属热处理, 1987, (6)
- 2 刘志儒. 稀土元素对 20CrMnTi 钢渗碳和碳氮共渗过程的影响及生产应用. 金属热处理, 1987 (10)
- 3 Wel Yong de, et al. Effect of the Activity of Rare Earth Elements on Carbonitriding, the International Candress on Heat Treatment of Materials. 1985, June (I): 3~7
- 4 Wandby P E. International Metals Reviews, 1978, 74(23)
- 5 吕振家. 45 钢低温稀土 (Re) —硼共渗. 中国有色金属学会首届材料科学与工程学术会议论文集. 1986
- 6 李杰. 铬钒共渗研究. 金属热处理, 1993 (12)
- 7 吴勇. 熔盐 Cr—Re 共渗工艺及耐蚀性能的研究. 金属热处理, 1989 (4)
- 8 王世清. 稀土元素在化学热处理中的应用. 金属热处理, 1988 (3)

(责任编辑 卢天凯)