

2205 双相不锈钢包埋粉末渗硼性能研究

刘凯¹, 周芳¹, 罗宏^{1,2}, 林修洲^{1,2}, 陈雪丹^{1,2}

(1. 四川理工学院 材料与化学工程学院, 四川 自贡 643000;

2. 材料腐蚀与防护四川省重点实验室, 四川 自贡 643000)

摘要: 目的 提高2205双相不锈钢的硬度和耐蚀性能。方法 2205双相不锈钢采用固体包埋粉末渗硼,于马沸炉中分别在830、860、890℃下保温5h;在860℃下保温3、5、7h,随炉冷却到室温。用金相显微镜、扫描电镜观察渗硼层的形貌和测定渗硼层的厚度,用维氏硬度计测定渗硼层的硬度,用纳米压痕仪测定渗硼层不同深度的硬度,用X射线衍射仪分析渗硼层的物相组成,评定渗硼层与基体的结合力,做不同介质下耐蚀性对比试验。结果 渗硼层与基体结合牢固,破坏等级评为一级,渗硼层主要由Fe₂B单相组成。在860℃下保温不同时间,渗硼层的厚度及硬度均随时间的增长而逐渐增大;在不同温度下保温5h时,渗硼层的厚度及硬度随温度的升高而逐渐增大。渗硼后试样在质量分数都为10%的HCl和NaCl溶液中耐蚀性提高,在质量分数均为10%的H₂SO₄、NaOH和HNO₃溶液中耐蚀性变差。结论 固体粉末包埋法渗硼工艺改善了2205双相不锈钢的表面组织和性能,有效提高了其硬度及耐蚀性。

关键词: 2205双相不锈钢;包埋粉末渗硼;纳米压痕;厚度;硬度;结合力;耐蚀性

中图分类号: TG174.445 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)04-0183-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.04.030

Properties of Pack Boriding for 2205 Duplex Steel

LIU Kai¹, ZHOU Fang¹, LUO Hong^{1,2}, LIN Xiu-zhou^{1,2}, CHEN Xue-dan^{1,2}

(1. Institute of Materials Science and Chemistry Engineering,

Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, China;

2. Key Laboratory of Material Corrosion and Protection of Sichuan Province, Zigong 643000, China)

ABSTRACT: **Objective** To improve the hardness and corrosion resistance of 2205 duplex steel. **Methods** Solid powder embedding boronizing was conducted for 2205 duplex steel and kept warm for 5 h in muffle furnace at 830 °C, 860 °C, 890 °C respectively; and cooled to room temperature with the furnace after insulation at 860 °C for 3 h, 5 h, 7 h. The cross-section morphology of the boriding layer and the thickness of the boriding layer were analyzed by metallography and SEM. The surface hardness of boriding layer was tested by Vickers hardness tester, the hardness at different depth of boriding layer was tested by Nanoindentation

收稿日期: 2015-12-16; 修订日期: 2016-01-15

Received: 2015-12-16; Revised: 2016-01-15

基金项目: 四川理工学院特色学科方向培育工程项目(2014TS12)

Fund: Supported by Characteristic Subject Orientation Cultivation Project of Sichuan University of Science and Engineering (2014TS12)

作者简介: 刘凯(1991—),男,硕士研究生,从事金属表面处理和耐蚀金属材料研究。

Biography: LIU Kai (1991—), Male, Master graduate student, Research focus: metal surface treatment process and corrosion-resistant metal materials.

通讯作者: 罗宏(1970—),男,教授,从事金属表面处理和耐蚀金属材料研究。

Corresponding author: LUO Hong (1970—), Male, Professor, Research focus: metal surface treatment process and corrosion-resistant metal materials.

tester, the phase structure of boriding layer was analyzed by X-ray diffraction, and the binding force of the boriding layer and substrate was evaluated. Comparative corrosion resistance tests of the boriding layer were conducted in different mediums. **Results** The boriding layer was firmly bonded to the substrate as the dentate structure, and the damage grade was 1. The boriding layer was mainly composed of Fe_2B . When the temperature was $860\text{ }^\circ\text{C}$, the thickness and hardness of the boriding layer gradually increased with time. When the time was 5 h, the thickness of the boriding layer gradually increased with temperature, but the hardness of the boriding layer increased at first and decreased later with increasing temperature. The corrosion resistance of the sample after the boriding treatment increased in 10% HCl and 10% NaCl but decreased in 10% H_2SO_4 , 10% NaOH, 10% HNO_3 . **Conclusion** Solid powder embedding boronizing process improved the surface microstructure and properties of 2205 duplex steel, and it could effectively improve the hardness and corrosion resistance of 2205 duplex steel.

KEY WORDS: 2205 duplex steel; pack boriding; nanoindentation; thickness; hardness; binding force; corrosion resistance

一般认为,碳钢、低合金钢、铸铁均可进行渗硼处理,而含 Cr、Ni 元素高的奥氏体不锈钢却不易进行渗硼处理^[1-2]。奥氏体不锈钢通过一般常规热处理不能提高其硬度,在磨损的时候,使用寿命比较低,其耐磨性较差。所以其耐磨性必须通过表面改性处理技术来改善,而行之有效的表面强化方法是渗硼^[3-4]。在抗点蚀、应力腐蚀、缝隙腐蚀及腐蚀疲劳等性能中,双相不锈钢比普通的奥氏体不锈钢具有明显的优势,且好于高合金奥氏体不锈钢。另外,双相不锈钢屈服强度很大,可达 $400 \sim 500\text{ MPa}$,是普通不锈钢的两倍,可以降低设备制造成本,节约用材^[5-6]。基于两相组织的固有特点,要想使双相不锈钢兼有奥氏体不锈钢和铁素体不锈钢的优点,必须正确控制其热处理工艺和化学成分。奥氏体不锈钢,虽然它的耐蚀性能良好,但它的耐磨性差,硬度低,从而由其制成的阀件的使用寿命不长,为了延长零部件的使用寿命,必须提高此类工件的耐磨性能和表面硬度,扩大其应用范围^[7]。关于奥氏体不锈钢渗硼的报道较多,但双相不锈钢渗硼未见文献报道。

1 实验

1.1 材料

实验采用 2205 双相不锈钢作为基体材料,其主要成分(以质量分数计)为:Cr 22.0% ~ 23.0%, $\text{C} \leq 0.030\%$, $\text{Mn} \leq 2.0\%$, $\text{Si} \leq 1.00\%$, $\text{P} \leq 0.030\%$, $\text{S} \leq 0.020\%$, Ni 4.5% ~ 6.5%, Mo 3.0% ~ 3.5%, N 0.14% ~ 0.20%。

1.2 方法

2205 双相不锈钢采用固体包埋粉末渗硼^[8]。试样尺寸为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 4\text{ mm}$,渗硼工艺为:在 L9/

13SKM 型箱式马沸炉中分别在 830 、 860 、 $890\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 5 h;在 $860\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 3、5、7 h,随炉冷却到室温。

试样用王水浸蚀,用扫描电子显微镜(SEM)观察渗硼后的断面组织;用 X 衍射分析仪(XRD)分析渗硼层的物相结构;用纳米压痕仪测量渗硼层不同深度的硬度;依据 VDI13198 德国工程师手册评定渗硼层与基体的结合力;在 10% (质量分数)的 HCl、 H_2SO_4 、 HNO_3 、NaCl、NaOH 溶液中做耐蚀性对比试验。

2 结果及分析

2.1 2205 双相不锈钢渗硼层形貌观察

2205 双相钢在 $890\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 5 h 渗硼的金相组织和 SEM 图分别见图 1 和图 2。其金相组织由渗硼层、过渡层、基体组织三部分组成,白亮层为渗硼层^[9-10]。由于 2205 双相钢含有较高的 Cr、Ni、Mo 等合金元素,使得渗硼层厚度很小,约 $7\text{ }\mu\text{m}$,过渡区主要是 $\text{Fe}_3(\text{B},\text{C})$ 和 Cr、Ni 的碳化物,形成的渗硼层呈平坦针状,与碳钢的锯齿状渗硼层明显不同。渗硼层最外层存在微观孔洞,但里层硼化物较致密,没有疏松现象,渗硼层未发现裂纹,说明渗硼层与基体结合良好。

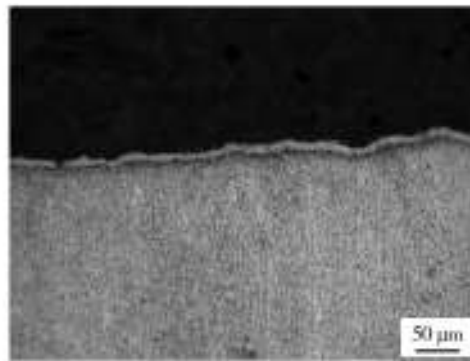


图 1 2205 双相钢渗硼层金相组织

Fig. 1 Microstructure of boriding layer for 2205 duplex steel

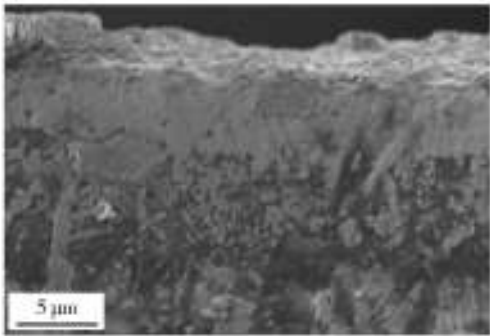


图 2 2205 双相钢渗硼层 SEM 图

Fig. 2 SEM morphology of the cross section of boriding layer for 2205 duplex steel

2.2 2205 双相不锈钢渗硼工艺参数对渗硼层厚度的影响

渗硼层厚度与加热温度、时间的关系如图 3 和图 4,可以看出,在固定保温时间的情况下,随着加热温度的增加,加热时间越长,渗硼层厚度不断增加。其原因是渗硼过程是一个反应扩散过程,B 原子在 Fe 中的固溶度极低,少量的 B 原子会与 Fe 结合生成 Fe₃B、Fe₂B、FeB。在奥氏体状态下渗硼时,硼原子的

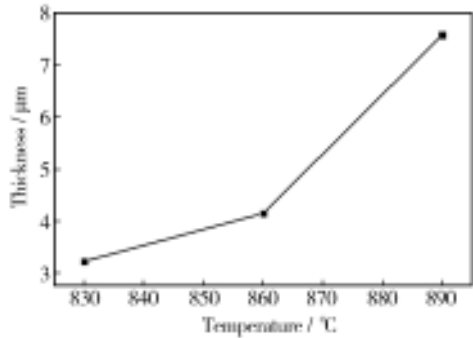


图 3 温度与渗硼层厚度关系

Fig. 3 Relationship between temperature and thickness of boriding layer

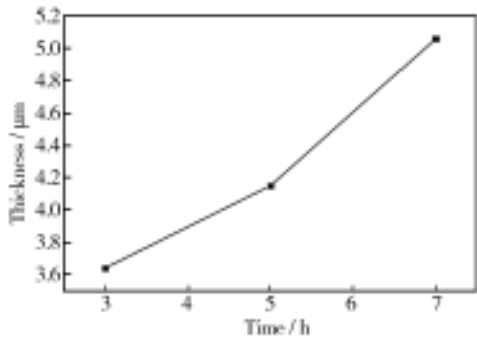


图 4 时间与渗硼层厚度关系

Fig. 4 Relationship between time and thickness of boriding layer

扩散为反应扩散,根据扩散系数公式 $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ 可知, D 与 T 成指数关系,温度升高,扩散系数激增,因此,随着加热温度的升高,将大大提高 B 原子的扩散能力,加快硼化物的生长,从而提高渗硼速度和增加渗层厚度,并获得致密的渗层组织;时间越长,硼扩散的越多,渗层厚度就相应的增加^[11]。

渗硼层形成的动力学表明,高镍铬奥氏体钢和一般碳钢是有区别的。当奥氏体钢渗硼时,表面硼浓度过饱和且得到过饱和固溶体时,硼化物垂直于试样表面向内部深层成长,随着合金元素含量的不断增加,扩散速度、成长速度受到影响,同时也影响硼化物本身的相组织。合金元素过高会使渗层太薄,与基体的结合能力变差,形成合金元素的扩散再分配^[12]。当过渡区富集一些碳化物形成元素(如 Cr、Ni、Ti、Mo)时脆性增强,而当过渡区富集有某些铁素体形成元素(如 Si、Al)时将出现软带区,这对渗层的性能非常不利^[13]。影响奥氏体不锈钢渗硼工艺获得实际应用的主要原因是渗硼层易产生脆性剥落。

图 5 是采用纳米压痕仪^[14]得到的不同压入深度的硬度值的离散分布。当压入深度为 280 nm 时,硬度最高,为 31.2 GPa;当压入深度为 480 nm 时,硬度最低,为 14.5 GPa。渗硼层不同深度的硬度差别较大,主要是因为渗硼层不同深度的 C 原子和 Cr 原子的浓度不同所致。另外,渗硼层最外层存在微小孔洞,纳米压痕仪所测试的硬度值与这些微观缺陷有很大关系。

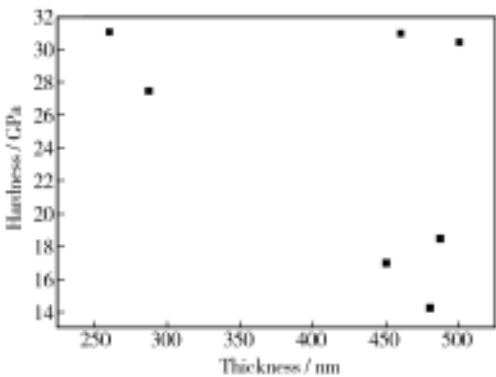


图 5 压入深度与硬度关系

Fig. 5 Relationship between depth and hardness of boriding layer

2.3 2205 双相不锈钢渗硼工艺参数对渗硼层硬度的影响

2205 双相不锈钢经过渗硼工艺处理后,其表面硬度会发生明显的变化。图 6—7 可以看出,在相同保温时间下,渗硼的温度越高,时间越长,硬度就越

高。因为渗硼的温度越高,原子扩散速度越快,所形成的渗硼层越厚,渗层组织依次是 FeB — Fe_2B —过渡层—心部基体组织。渗硼时,最先形成硼扩散层,达到极限饱和时,开始形核。基体表面渗硼的质量分数达到 8.8% 时,形成正方格 Fe_2B 晶核,长大后呈针状,最终连成 Fe_2B 致密层;当硼的质量分数达到 16.2% 时,形核 FeB 相长大^[15]。渗硼保温时间越长,温度越高,硼原子扩散越快,所以 FeB 含量就越大,由于 FeB 的硬度高于 Fe_2B ,所以随着渗硼时间的增长,渗硼温度的升高,硬度越来越高。

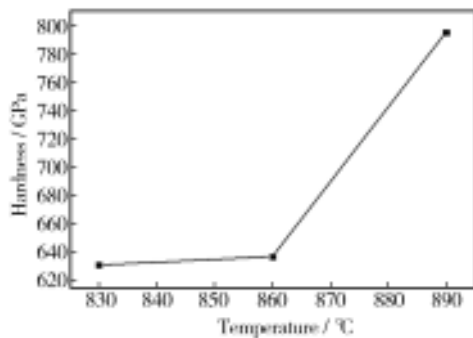


图6 温度与渗硼层硬度的关系

Fig. 6 Relationship between temperature and hardness of boriding layer

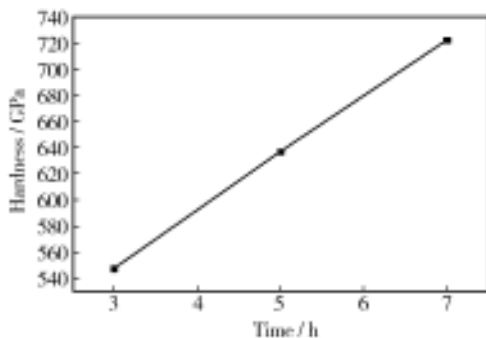


图7 时间与渗硼层硬度的关系

Fig. 7 Relationship between time and hardness of boriding layer

由于 FeB 和 Fe_2B 两种硼化物都属于金属间化合物,质硬而脆,而且硼化物层较薄,与基体结合不够牢固,结合形势为机械楔合。此外,不同的铁硼化合物之间及铁硼化合物与基体之间的比容、膨胀系数都不同,渗硼层性能得不到提高,比如在受力或温度变化时会产生内应力,当冲击力较大时,会开裂和剥落。对此,将试样用洛氏硬度计(1470 N)在渗硼层表面加破坏力,对其结合力进行测试。将表面损伤情况进行评级,等级评测图如图 8,1—4 级表示附着力较好,5—6 级代表附着力较差。

2.4 结合力结果与讨论

根据 VDI 3198 标准,由图 9 可知基体与渗硼层的结合力为一级,符合对材料加工的要求。低碳钢渗硼后的渗硼层易产生龟裂和剥落,说明脆性大,与基体结合不牢;合金钢的渗硼层薄,但不易产生龟裂和剥落,同时还发现剥落是连“根”拔掉,而不是断齿^[16]。

2.5 2205 双相不锈钢渗硼层的相结构

由图 10 中的 XRD 图可知,渗硼层主要由 Fe_2B 单相组成,说明 B 在 2205 双相不锈钢中生成了硼化

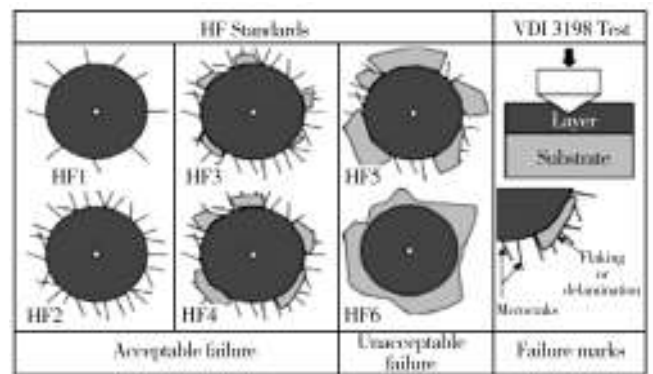


图8 VDI3198 压痕试验的原理及等级评定

Fig. 8 Principle and grade evaluation of VDI3198 indentation test

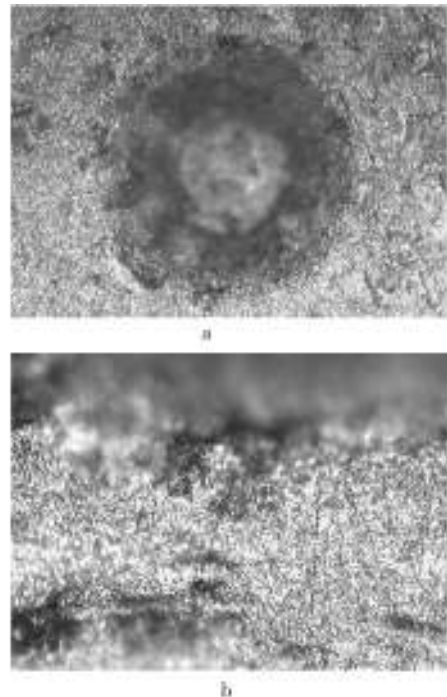


图9 2205 双相钢结合力测试压痕图

Fig. 9 Indentation test of 2205 duplex steel bonded to the substrate

物。由 Fe-B 系相图可知,渗硼处理后,铁硼系中可能出现 α 相、FeB 相和 Fe_2B 相。应减少渗硼时间避免生成过多的 FeB,因为在高温下硼在铁中的溶解度极低(质量分数小于或等于 0.008%),在渗硼过程中,奥氏体不断被硼饱和,形成 Fe_2B 化合物,如果渗硼剂的活性够高,渗硼时间足够长,将在 Fe_2B 层的外侧形成含硼量更高的化合物 FeB 相,最终阻碍 Fe_2B 化合物的形成。

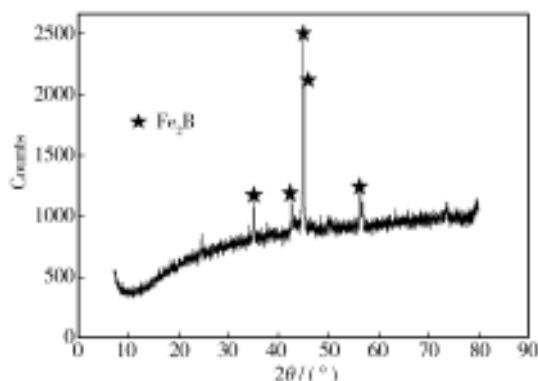


图 10 渗硼层的 X 射线衍射图

Fig. 10 XRD pattern of the boriding layer

2.6 耐蚀性

将试样在质量分数均为 10% 的 HCl、 H_2SO_4 、 HNO_3 、NaCl、NaOH 溶液中做耐蚀性对比试验,如图 11。可以看出,渗硼试样较未渗硼试样的耐蚀性得到了提高。2205 双相不锈钢本身具有高强度、良好的冲击韧性,以及良好的整体和局部抗应力腐蚀能力。渗硼后的试样在质量分数均为 10% 的 HCl 和 NaCl 溶液中的腐蚀速率减小,在质量分数均为 10% 的 H_2SO_4 、NaOH、 HNO_3 溶液中的耐蚀性变差。由于不锈钢在 Cl^- 介质中容易发生点蚀等局部腐蚀,渗硼后耐蚀性得到提高,而在 H_2SO_4 等氧化性酸中,由于不

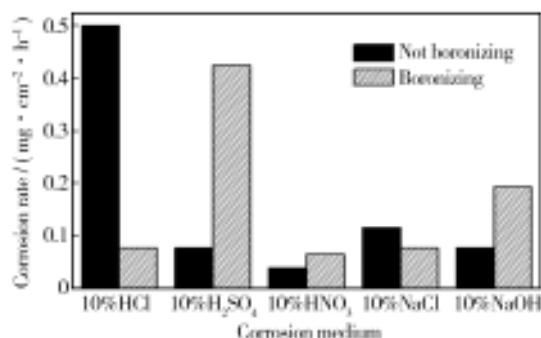


图 11 2205 双相钢在不同介质中腐蚀率

Fig. 11 Corrosion rates of 2205 duplex steel in different corrosion mediums

锈钢钝化的原因,基体具有良好的耐蚀性,而渗硼后耐蚀性反而降低,渗硼后试样不利于钝化膜的形成。据文献[17]报道,低碳钢盐浴、球墨铸铁等渗硼后,在 HCl、 H_2SO_4 、 H_3PO_4 、 HClO_4 等介质中均可提高其耐蚀性,但在 HNO_3 中耐蚀性较差。

3 结论

- 1) 试样经渗硼处理后,表面生成的渗硼层组织均匀致密,硼化物呈梳齿状楔入基体。
- 2) 保温时间相同时,随着温度的升高,渗硼层的厚度和硬度都增加;温度相同时,随着保温时间的延长,渗硼层的厚度和硬度都增加。
- 3) 渗硼层与基体结合良好,裂纹评价等级为 1 级。
- 4) 渗硼层由单一 Fe_2B 相组成,金相组织依次为 Fe_2B 、过渡层及基体组织。
- 5) 渗硼试样在质量分数均为 10% 的 HCl 和 NaCl 溶液中耐蚀性提高,在质量分数均为 10% 的 H_2SO_4 、NaOH、 HNO_3 溶液中耐蚀性变差。

参考文献

- [1] 刘建建,陈祝平,杨光,等. 稀土对 Q345 钢渗硼层的影响及其催渗工艺研究[J]. 表面技术,2012,41(1):86—88.
LIU Jian-jian, CHEN Zhu-ping, YANG Guang, et al. Effect of Rare Earth on Boronizing Layer and Catalysis Process for Q345 Steel[J]. Surface Technology, 2012, 41(1):86—88.
- [2] 陈树旺,程焕武,陈卫东. 渗硼技术的研究应用发展[J]. 国外金属热处理,2003,24(5):8—12.
CHEN Shu-wang, CHENG Huan-wu, CHEN Wei-dong. Research and Application of Pack Boronizing[J]. Heat Treatment of Metals, 2003, 24(5):8—12.
- [3] 杨兰英,吴俭,俞学廉,等. 奥氏体不锈钢渗硼工艺的研究[J]. 金属热处理,1992,7(5):2.
YANG Lan-ying, WU Jian, YU Xue-lian, et al. Study on Boriding Process of the Austenite Stainless Steel[J]. Heat Treatment of Metals, 1992, 7(5):2.
- [4] SEN U, SEN S, KOKSAL S, et al. Fracture Toughness of Borides Formed on Boronized Ductile Iron[J]. Materials and Design, 2005, 26(2):175—179.
- [5] 高娃,罗建民,杨建君. 双相不锈钢的研究进展及其应用[J]. 兵器材料科学与工程,2005,28(3):61—64.
GAO Wa, LUO Jian-min, YANG Jian-jun. Research Progress and Application of Double Phase Stainless Steel[J].

- Ordnance Material Science and Engineering, 2005, 28(3): 61—64.
- [6] JAUHARI I, YUSOF H A M, SAIDAN R. Superplastic Boronizing of Duplex Stainless Steel under Dual Compression Method[J]. Materials Science and Engineering, 2011, 528(28): 8106—8110.
- [7] 衣晓红, 鲍闯, 李凤华, 等. ZG1Cr18Ni9 奥氏体不锈钢的渗硼[J]. 金属热处理, 2009, 34(11): 74.
- YI Xiao-hong, BAO Chuang, LI Feng-hua, et al. Boronizing of ZG1Cr18Ni9 Austenite Stainless Steel[J]. Heat Treatment of Metals, 2009, 34(11): 74.
- [8] 邢学刚, 杨耀军, 卢盼娜, 等. 添加不同稀土元素对固体包埋法在 304 不锈钢表面制备 Ti /Cr-RE 双层涂层电化性能的影响[J]. 表面技术, 2015, 44(11): 9—12.
- XING Xue-gang, YANG Yao-jun, LU Pan-na, et al. Influence of Adding Various Rare Earth Elements on Electrochemical Corrosion Resistance of Ti/Cr-RE Coatings Fabricated on 304 Stainless Steel by Pack Cementation[J]. Surface Technology, 2015, 44(11): 9—12.
- [9] 董志军, 黄锐, 罗安安, 等. 包埋添加剂对 SiC-ZrC 涂层 C/C 复合材料结构和性能的影响[J]. 表面技术, 2014, 43(6): 23—27.
- DONG Zhi-jun, HUANG Rui, LUO An-an, et al. Effect of Additives Used in a Pack Cementation Technique on the Structure and Properties of SiC-ZrC Coated Carbon/Carbon Composites[J]. Surface Technology, 2014, 43(6): 23—27.
- [10] 胡文全, 迟长志, 刘杨. TiO 钢盐浴渗硼工艺及性能研究[J]. 表面技术, 2011, 40(4): 51—54.
- HU Wen-quan, CHI Chang-zhi, LIU Yang. Study on Technology and Property of Salt-bath Boronizing on TiO Steel[J]. Surface Technology, 2011, 40(4): 51—54.
- [11] MERIC C, SAHIN S, BACKIR B, et. Investigation of the Boronizing Effect on the Abrasive Wear Behavior in Cast Irons[J]. Materials and Design, 2006, 27(9): 751—757.
- [12] 雷天同, 谷志刚, 李志林. 特种钢固体渗硼的研究[J]. 金属热处理, 1987, 4(8): 15—19.
- LEI Tian-tong, GU Zhi-gang, LI Zhi-lin. Study on the Pack-boronization of Special Steel[J]. Heat Treatment of Metals, 1987(8): 15—19.
- [13] 杨凯军, 王西科, 朱世杰. 4Cr13 不锈钢渗硼工艺及渗层组织研究[J]. 郑州大学学报, 2003, 24(1): 73—75.
- YANG Kai-jun, WANG Xi-ke, ZHU Shi-jie. Study on Microstructure of Boronizing Layer and Boronizing Process Parameters of 4Cr13 Stainless Steel[J]. Journal of Zhengzhou University, 2003, 24(1): 73—75.
- [14] 龙东平, 薛建荣, 晏智鑫. 纳米压痕和划痕法测定 TiO₂ 纳米薄膜的力学性能[J]. 表面技术, 2015, 44(6): 116—118.
- LONG Dong-ping, XUE Jian-rong, YAN Zhi-xin. Nanoindentation and Nanoscratch Measurements to Determine the Mechanical Properties of TiO₂ Nano Films[J]. Surface Technology, 2015, 44(6): 116—118.
- [15] 吴鲁周, 杨弟. 渗硼层的观察与分析[J]. 金属热处理, 1987, 2(2): 9—13.
- WU Lu-zhou, YANG Di. Observation and Analysis on the Boriding Layers[J]. Heat Treatment of Metals, 1987, 2(2): 9—13.
- [16] 张菁, 董仕杰, 黄伦. Cr12MoV 钢渗硼层脆性与耐磨性研究[J]. 湖北汽车工业学院学报, 2005, 19(2): 16—19.
- ZHANG Jing, DONG Shi-jie, HUANG Lun. Study of Brittleness and Wear Resistance of Boride Layer to Steel of Cr12MoV[J]. Hubei Automotive Industries Institute, 2005, 19(2): 16—19.
- [17] 赵景浩, 罗宏. 球墨铸铁粉末渗硼的耐蚀性能研究[J]. 热加工工艺, 2014, 43(12): 166—169.
- ZHAO Jing-hao, LUO Hong. Study on Corrosion Resistance of Ductile Cast Iron with Boride Layer[J]. Hot Working Technology, 2014, 43(12): 166—169.

(上接第 148 页)

- [11] GOKHAN A. Recycling of Abrasives in Abrasive Water Jet Cutting with Different Types of Granite[J]. Arabian Journal of Geosciences, 2014, 7(10): 4425—4435.
- [12] SHTERTSER A A. Impact of a Hydroabrasive Jet on Material: Hydroabrasive Wear[J]. Journal of Applied Mechanics and Technical Physics, 2013, 54(3): 508—516.
- [13] 成鹏飞, 阳卫国. 高压水除鳞控制系统的结构与功能[J]. 矿业研究与开发, 2003, 23(2): 31—33.
- CHENG Peng-fei, YANG Wei-guo. Structure and Function of High Pressure Water Scale Control System[J]. Mining Research and Development, 2003, 23(2): 31—33.
- [14] 成鹏飞, 高阳. 复杂背景下圆形物体分割算法[J]. 计算机应用, 2006, 26(10): 2360—2361, 2365.
- CHENG Peng-fei, GAO Yang. Circular Object Segmentation under Complicated Background[J]. Computer Applications, 2006, 26(10): 2360—2361.
- [15] ÖZKAYA E. A Novel Abrasive Blasting Process: Abrasive Medium Classification and CFD Simulations[J]. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 2013, 44(6): 577—585.