

# 稀土对等离子体电解渗碳层组织 结构和性能的影响

方玉兰, 刘瑞良, 宋天宇, 刘爱东

(哈尔滨工程大学 材料科学与化学工程学院 超轻材料与表面技术  
教育部重点实验室, 哈尔滨 150001)

**摘要:** **目的** 研究稀土对液相等离子体电解渗碳层组织结构和性能的影响。**方法** 将稀土  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  添加到电解液中, 在 17-4PH 不锈钢表面制备有无稀土添加的液相等离子体电解渗碳层。通过扫描电子显微镜、金相显微镜、X 射线衍射仪分析渗层的表面形貌、截面组织和相结构, 利用维氏硬度计、洛氏硬度计和摩擦磨损试验机评价渗层的硬度、塑韧性和耐磨性。**结果** 渗碳层主要由碳化物、“膨胀” $\alpha$  相和少量铁氧化物组成, 稀土  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  均可以促进等离子体电解渗碳层表面碳化物的生成, 且稀土  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  可以有效抑制渗层表面铁氧化物的生成。添加稀土  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  后, 渗层表面多孔化合物层厚度由  $20\text{ }\mu\text{m}$  分别减小至  $15\text{ }\mu\text{m}$  和  $8\text{ }\mu\text{m}$ , 致密层+扩散层的厚度从  $20\text{ }\mu\text{m}$  分别增加至  $46\text{ }\mu\text{m}$  和  $45\text{ }\mu\text{m}$ 。添加稀土  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  后, 渗层的有效硬化层厚度可达  $70\text{ }\mu\text{m}$ , 是不加稀土时的 3 倍以上, 截面硬度呈梯度分布。添加稀土  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  后, 渗层表面洛氏压痕附近的径向裂纹出现了明显的偏转。添加稀土  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  可使摩擦前期摩擦因数显著降低至 0.14, 磨痕宽度减至  $534\text{ }\mu\text{m}$ , 主要发生氧化磨损、化合物层剥落和磨粒磨损, 而添加稀土  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  可使摩擦因数一直维持在 0.21 左右, 磨痕宽度显著减少至  $226\text{ }\mu\text{m}$ , 主要发生轻微的磨粒磨损。**结论** 稀土  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  均可以改善渗层表面质量, 提高等离子体电解渗碳层的耐磨性, 且稀土  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  的效果更显著。

**关键词:** 不锈钢; 等离子体电解渗碳; 稀土; 组织结构; 耐磨性

**中图分类号:** TH117 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)06-0061-09

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.06.006

## Effect of Rare Earths on Microstructure and Properties of Plasma Electrolytic Carburized Layer

FANG Yu-lan, LIU Rui-liang, SONG Tian-yu, LIU Ai-dong

(Key Laboratory of Ultra-Light Materials and Surface Technology of Ministry of Education, School of Materials  
Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

收稿日期: 2023-04-23; 修订日期: 2023-05-18

Received: 2023-04-23; Revised: 2023-05-18

基金项目: 黑龙江省自然科学基金 (LH2019E029); 国家自然科学基金 (51871071)

Fund: Supported by Natural Science Foundation of Heilongjiang Province (LH2019E029) and the National Natural Science Foundation of China (51871071)

作者简介: 方玉兰 (1998—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为材料表面改性。

Biography: FANG Yu-lan (1998-), Female, Postgraduate, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 刘瑞良 (1983—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为材料功能化设计与表面改性研究。

Corresponding author: LIU Rui-liang (1983-), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: functional design and surface modification of materials.

引文格式: 方玉兰, 刘瑞良, 宋天宇, 等. 稀土对等离子体电解渗碳层组织结构和性能的影响[J]. 表面技术, 2023, 52(6): 61-69.

FANG Yu-lan, LIU Rui-liang, SONG Tian-yu, et al. Effect of Rare Earths on Microstructure and Properties of Plasma Electrolytic Carburizing Layer[J]. Surface Technology, 2023, 52(6): 61-69.

**ABSTRACT:** To study the effect of rare earths on the microstructure and properties of liquid plasma electrolytic carburized layer, in this paper, the rare earths  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  were added to the electrolyte, and the liquid plasma electrolytic carburized layer with or without rare earths addition was prepared on the surface of 17-4PH stainless steel. The surface morphology, cross-sectional structure and phase structure of the infiltrated layer were analyzed by scanning electron microscope, metallographic microscope and X-ray diffractometer. The hardness, toughness and wear resistance of the infiltrated layer were evaluated by Vickers hardness tester, Rockwell hardness tester and friction and wear tester. The results show that the carburized layer is mainly composed of carbides, expansive “ $\alpha$ ” phase and a small amount of iron oxides. Both  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  can promote the formation of carbides on the surface of the plasma electrolytic carburized layer, and  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  can effectively inhibit the formation of iron oxides on the surface of the carburized layer. After adding rare earths  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , the thickness of the porous compound layer on the surface of the infiltration layer decreased from 20  $\mu\text{m}$  to 15  $\mu\text{m}$  and 8  $\mu\text{m}$  respectively, and the total thickness of the dense layer + diffuse layer increased from 20  $\mu\text{m}$  to 46  $\mu\text{m}$  and 45  $\mu\text{m}$  respectively. The thickness of the infiltration layer increased, the surface roughness decreased and the compactness increased. After adding rare earths  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , the effective hardened layer thickness of the layer can reach 70  $\mu\text{m}$ , which is more than 3 times that without rare earths, and the cross-section hardness is gradient distribution. After adding rare earths  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , the radial cracks near the Rockwell indentation on the surface of the carburized layer appeared obvious deflection, which alleviated the decrease of toughness after plasma electrolytic carburizing. The addition of rare earths  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  can significantly reduce the friction coefficient to 0.14 at the early stage of friction, and the width of wear scar is reduced to 534  $\mu\text{m}$ , which mainly occurs oxidative wear, compound layer spalling and abrasive wear. The addition of rare earths  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  can maintain the friction coefficient at about 0.21, and the width of wear scar is significantly reduced to 226  $\mu\text{m}$ , which mainly occurs slight abrasive wear. Both rare earths  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  can increase the thickness of the infiltration layer, improve the surface quality of the infiltration layer, and improve the hardness and wear resistance. Among them, the effect of rare earths  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  on improving the surface quality of the infiltration layer and improving the wear resistance is more significant.

**KEY WORDS:** stainless steel; plasma electrolytic carburized; rare earth; microstructure; wear resistance

17-4PH 是一种马氏体沉淀硬化型不锈钢。17-4PH 不锈钢具有高强韧性、优良的耐蚀性、抗氧化性、焊接性能和加工成形性能,因此被广泛应用于化学、造纸行业和能源等领域<sup>[1-2]</sup>。然而,由于 17-4PH 不锈钢含碳量较低,因而硬度不高,限制了其在一些对耐磨性要求较高的服役条件下的应用,如轴类、汽轮机部件等<sup>[3]</sup>。因此,对 17-4PH 不锈钢进行表面改性,提高耐磨性,对拓宽其应用领域具有重大意义。

化学热处理是常见的表面改性方法之一。常规的气体、离子渗碳/氮技术虽然技术成熟,但存在诸多问题,如处理温度高,工件易变形开裂;处理时间长,效率低下;需在真空气氛下进行,对设备要求高,成本高等<sup>[4]</sup>。液相等离子体电解渗技术是在开放的大气环境中,将工件放置于特定的电解液中,与阴极/阳极相连,利用工件表面放电所产生的局部高温高压,使元素快速渗入工件表面的一种技术。该技术与传统渗碳/氮技术相比,渗速快,效率高;渗后即在电解液中完成淬火,工艺简单<sup>[5]</sup>;无需真空环境,对设备要求低,是一种颇有前景的新兴表面改性技术。聂学渊等<sup>[6]</sup>以 20 钢为基体,进行液相等离子电解碳氮共渗研究,处理时间只需 3~5 min,共渗层厚度即达 0.2~0.4 mm。Mina 等<sup>[7]</sup>研究了在甘油-氢氧化钠电解

液体系中对 AISI H13 钢进行等离子体电解渗碳处理的可行性,得到了硬度高达 870HV 的纳米晶富碳层,同时还发现电流脉冲频率会改变样品表面的磨损机制且显著影响渗层生长动力学和形貌。Wang 等<sup>[8]</sup>对 Q235 钢进行等离子电解渗碳和硼碳共渗复合处理,结果表明,等离子体电解渗碳(PEC)预处理可以促进后续 PEB/C 工艺中硼化物层的生长,使硼化物层厚度从 8  $\mu\text{m}$  提高到 16  $\mu\text{m}$ ,且复合处理的渗层耐磨性和耐蚀性远高于单一工艺的硼碳共渗层。Aliofkhazraee 等<sup>[9]</sup>研究了外加电压、处理时间、电解液电导率和甘油浓度对 PEC 处理后  $\gamma$ -TiAl 耐蚀性的影响,结果表明,外加电压、处理时间、电解液电导率和甘油浓度对耐蚀性的贡献率分别为 81.64%、17.44%、0.72%和 0.2%,外加电压是影响涂层耐蚀性的主要因素。然而,常规液相等离子体电解渗技术制备所得的渗层,一方面渗层厚度有限,另一方面表面粗糙。因此,有必要寻求一种方法,以增加液相等离子体电解渗技术所制备的渗层厚度,改善表面质量,从而提高材料的性能。

稀土在传统化学热处理中的应用由来已久。稀土在化学热处理中不仅可以起到催渗的作用,还能改善渗层组织,提高材料的表面性能<sup>[10-11]</sup>。宋娜等<sup>[12]</sup>在对

38CrMoAl 钢进行离子渗氮过程中, 添加稀土金属镧 (La) 及稀土镧铈合金 (La-Ce), 结果发现, 使用稀土催渗的方法可以提高渗氮速度 15%~30%, 且使氮化层表面硬度比常规渗氮提高 130~200HV 的同时, 并不增大渗氮层的脆性。李双喜等<sup>[13]</sup>对 40CrNiMo 钢和 38CrMoAl 钢进行了稀土催渗离子氮化处理, 结果表明, 适量稀土铈的加入, 不仅可以提高渗层厚度, 还能有效降低渗氮层中白亮层的厚度及脉状渗氮物的数量, 但稀土的催渗效果与稀土的加入量存在抛物线关系, 过量的稀土反而会降低渗速。刘经宇等<sup>[14]</sup>在 30CrNi3 钢气体氮化试验中应用了稀土催渗技术, 结果表明, 使用稀土催渗, 渗氮 20 h 即可达到常规渗氮 30 h 的效果, 大幅度缩短了渗氮周期。然而, 稀土催渗技术在液相等离子电解沉积技术上的应用, 大多集中在液相等离子体电解氧化上<sup>[15-16]</sup>, 在液相等离子电解渗技术上的应用非常少。本课题组的宋天宇等<sup>[17]</sup>研究了甘油-氯化钾电解液体系下稀土 LaCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O 对 17-4PH 不锈钢表面等离子体电解渗碳层的影响, 结果表明, 添加稀土 LaCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O, 可使得渗层增厚, 硬度和耐磨性明显提升。

因此, 本文在乙二醇-氯化钾电解液中分别添加稀土 LaCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O 和 CeCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O, 研究稀土对液相等离子体电解渗碳层组织结构、硬度、塑韧性和摩擦磨损等性能的影响, 以期在 17-4PH 不锈钢表面制备性能更加优异的渗碳层。

## 1 试验

### 1.1 材料与工艺

选用 17-4PH 马氏体沉淀硬化型不锈钢为研究对象, 其化学成分 (以质量分数计) 为: C 0.06%, Si 0.90%, Mn 0.07%, P 0.02%, Ni 3.54%, Cr 16.32%, Cu 3.10%, Nb 0.19%, Fe 余量。

渗碳之前, 先对不锈钢进行预处理, 预处理工艺为: 1 050 ℃固溶 1 h, 油淬→将固溶试样线切割成 φ20 mm×3 mm 的圆片→砂纸打磨至 800#→丙酮、酒精中依次超声波清洗→吹干, 备用。

液相等离子体电解渗碳电解液由乙二醇、稀土、氯化钾和去离子水配制而成, 其中, 乙二醇为碳源, 氯化钾和去离子水调节电解液的导电性。电解渗碳过程为: 将预处理好的试样浸没在电解液中, 并与直流电源阴极相连, 平行于石墨片 (阳极), 打开电源开关, 将电压调至 290 V, 对不锈钢进行 30 min 的液相等离子电解渗碳, 具体工艺参数如表 1 所示。

### 1.2 组织观察和性能测试方法

#### 1.2.1 表面形貌观察

渗碳结束后, 采用 JSM-6480A 型扫描电子显微

表 1 工艺参数表  
Tab.1 Process parameter table

Process code	Rare earth species	Rare earth mass/g	Glycol concentration (Volume fraction)/%	KCl mass/g	Voltage/V	Time/min
PGK	—	—	60	10	290	30
PGK+ La	LaCl <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O	8	60	10	290	30
PGK+ Ce	CeCl <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O	8	60	10	290	30

镜观察渗碳层表面微观形貌, 用扫描电子显微镜自带的 JEOL-2200 型能谱仪 (EDS) 测量渗层表面元素含量。测试参数为: 电子束电流 1 pA~400 nA, 电子束加速电压 20 kV。

#### 1.2.2 截面显微组织

将渗碳试样沿截面切开并将截面朝外镶嵌, 然后用 320#—3000# 的金相砂纸依次研磨, 然后用金刚石抛光剂抛光至镜面状态, 用盐酸硫酸铜腐蚀液 CuSO<sub>4</sub> (1 g)+HCl (10 mL)+C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (10 mL) 进行腐蚀, 腐蚀方式为室温擦拭。利用 RX-BH200M 型号金相显微镜观察渗层与基体组织并拍照。

#### 1.2.3 相结构分析

用 Rigaku TTR-III 型号的 X 射线衍射仪对渗碳层相结构进行测试, 测试参数为: 用 Cu-Kα 靶作为辐射源, 工作电压为 40 kV, 工作电流为 30 mA, 采用 θ-2θ 的扫描方式对待测试样进行测试, 扫描速率为 4 (°)/min, 2θ 范围为 20°~90°。

#### 1.2.4 截面显微硬度测试

利用 HV-1000A 型号显微硬度计测试渗碳试样截面硬度分布。由表及里依次打点, 打三排, 取平均值作为该深度的截面硬度。检测载荷为 25 g, 加载时间为 15 s。由于表层的多孔化合物层无法准确测量截面硬度, 凸起易发生断裂, 故截面硬度从次表层的致密层开始测量。

#### 1.2.5 塑韧性测试

采用压痕法来研究渗层的塑韧性, 用 HRD-150 型洛氏硬度计的金刚石压头对样品表面加压, 加载载荷为 60 kg, 加载时间为 15 s, 最后用扫描电镜观察压痕。

#### 1.2.6 摩擦磨损性能测试

采用球-盘式摩擦磨损试验机测试渗碳层表面摩擦磨损行为, 选用直径 5 mm 的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 对磨球。试验在室温干摩擦条件下进行, 摩擦载荷为 5 N, 对磨试盘转速为 3.6 Hz (201 r/min), 摩擦半径为 3 mm, 摩擦时间为 30 min。经摩擦磨损后, 在扫描电子显微镜下观察磨损形貌并分析不同区域的元素含量。

## 2 结果及分析

### 2.1 渗碳层表面形貌

图1为17-4PH不锈钢等离子体电解渗碳层表面SEM形貌。由图1a可以看出,经常规等离子体电解渗碳处理后,渗碳层表面布满不规则颗粒状凸起,凸起尺寸大且不均匀,表面粗糙,且凸起表面存在凹坑和微孔,表面致密性差(见图1b)。另一方面,由图1c可以看出,添加稀土 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 后,渗层表面未见明显的颗粒状凸起组织,凸起表面的凹坑基本消失,凸起组织的尺寸减小且均匀,但仍存在大量微孔,并伴随有裂纹的产生,裂纹的产生是由于渗层脆性增加导致的(见图1d);由图1e可以看出,添加稀土 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 后,与添加 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 相比,渗层表面凸起组织的尺寸进一步减小,渗层表面的凹坑基本消失,微孔的数量也减小,但表面也伴随有裂纹的产生(见图1f)。综上可知,稀土 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和

$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,都能降低渗层表面的粗糙度,提高渗层表面的致密性,而稀土 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的效果更显著。渗层表面粗糙度明显减小的原因是,常规等离子体电解渗碳处理后,C元素向 $\alpha\text{-Fe}$ 基体内部扩散的速度慢,在试样表面大量堆积并反应生成铁碳化合物,由于试样表面微弧放电等离子体的轰击作用,导致试样表面碳化物的局部生长,形成碳化物的非连续分布形貌,而使渗层截面呈现多孔形态。添加稀土后,稀土渗入试样表层后,在表面形成组织畸变区<sup>[18]</sup>,可降低C原子在 $\alpha\text{-Fe}$ 中的扩散激活能,使C元素在 $\alpha\text{-Fe}$ 中的扩散系数增大,促进C元素向基体内部扩散,避免C原子和Fe/Cr原子反应生成碳化物的局部堆积,显著减少碳化物在表面的局部生长,进而减小多孔碳化物层的厚度。

添加稀土 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 后,渗层表面碳的质量分数从不加稀土时的9.17%分别提高至28.66%和39.58%,说明表面颗粒状凸起主要为碳化物,且稀土使得渗层表面碳势提高,促进了碳化物的

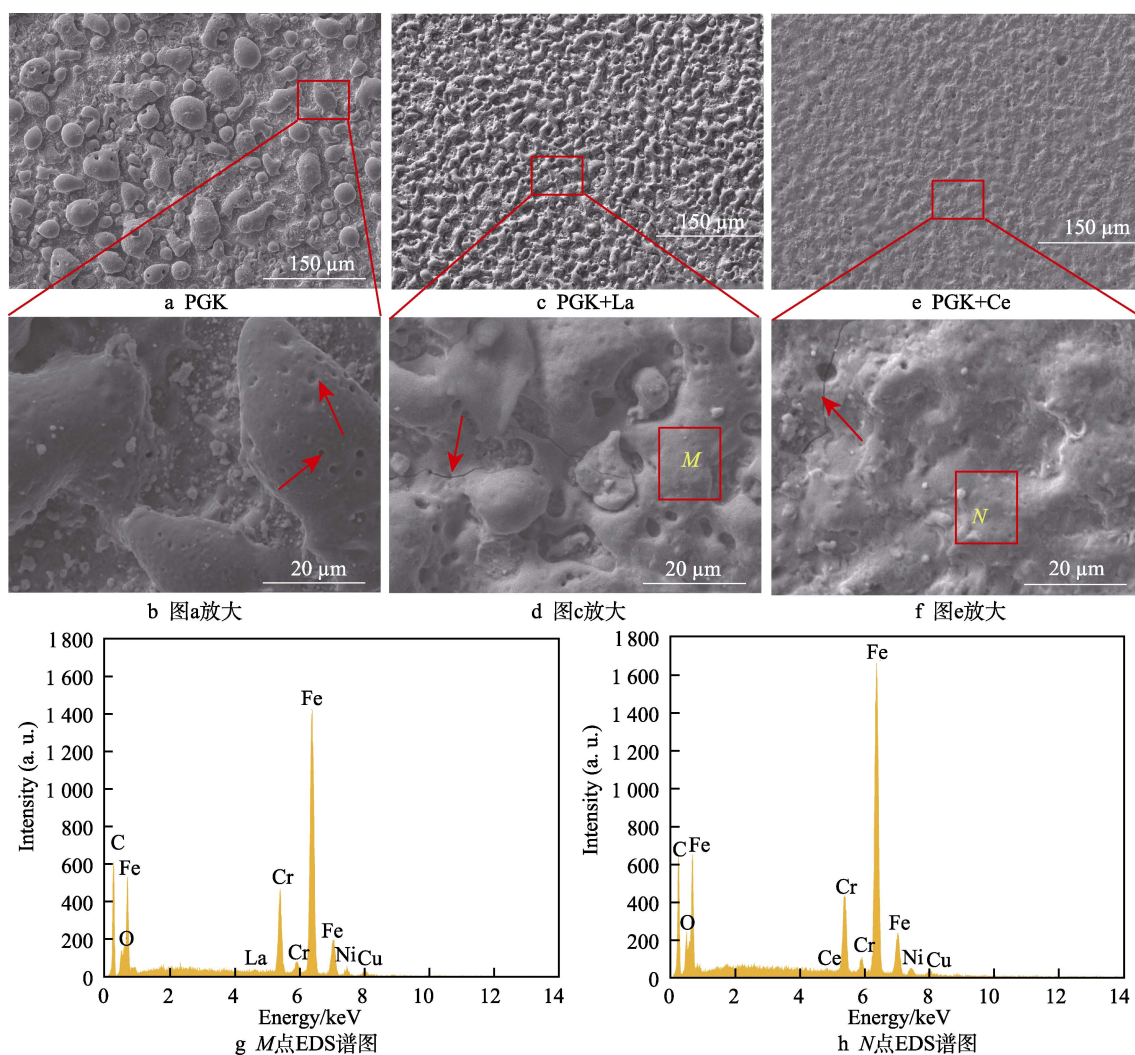


图1 17-4PH不锈钢等离子体电解渗碳层表面SEM形貌

Fig.1 SEM morphology of plasma electrolytic carburized layer on 17-4PH stainless steel surface: a) PGK; b) fig.a-enlarge; c) PGK+La; d) fig.c-enlarge; e) PGK+Ce; f) fig.e-enlarge; g) EDS spectrum of M point; h) EDS spectrum of N point



生成。此外, 图 1g 和图 1h 的 EDS 谱图中检测到 La 和 Ce 的存在, 其质量分数分别约为 1.12% 和 1.96%, 说明稀土元素 La 和 Ce 能够渗入渗层表面。在宋天宇等<sup>[17]</sup>的研究中, 渗层表面也检测到了稀土元素的存在。

## 2.2 渗层相结构

图 2 为 17-4PH 钢等离子体电解渗碳层 XRD 图谱。由图 2 可知, 17-4PH 不锈钢经等离子体电解渗碳后, 试样表面的 XRD 图谱中出现了碳化物相衍射峰, 主相从未处理的  $\alpha$ -Fe 变成了碳化物相。由图 2 可见, 经常规等离子体电解渗碳处理后, 渗层中形成了铁碳化物相 ( $\text{Fe}_7\text{C}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{C}$ )、 $\text{Cr}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$  相、“膨胀” $\alpha$  相 ( $\alpha_c$ ), 以及少量的铁氧化物 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )。XRD 图谱中  $43.8^\circ$  的衍射峰 (相对于  $\alpha$ -Fe 相的  $44.68^\circ$  向小角度偏移) 呈非对称形态, 该处衍射峰应该是由  $\text{Fe}_3\text{C}$  ( $102$ ) 面衍射峰和“膨胀” $\alpha$  相的衍射峰叠加而成。因此, 判断渗层中存在含碳“膨胀” $\alpha$  相。添加稀土  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  后, 出现了  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  相的衍射峰, 且碳化物的衍射峰增强, 渗层中碳化物的比例增大。添加稀土  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  后, 只发现了轻微  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的衍射峰, 这可能是因为稀土  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  抑制了氧化物的生成<sup>[19]</sup>。因此, 稀土  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  均可以促进等离子体电解渗碳层表面碳化物的生成, 且稀土

$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  可以有效抑制渗层表面铁氧化物的生成。

## 2.3 渗层截面组织

图 3 为 17-4PH 不锈钢等离子体电解渗碳层截面金相组织。由图 3 可见, 等离子体电解渗碳层可分为表层多孔化合物层、中间致密层和内部扩散层。对于致密层的命名, 是相对于表层的多孔化合物层而言的。从图 1 可以看出, 经常规等离子体电解渗碳处理后的渗层表面, 存在大量放电微孔, 降低了改性层的致密性, 因此, 将改性层表层称为“多孔化合物层”, 里层为“致密层+扩散层”。经常规等离子体电解渗碳处理后, 没有明显的致密层, 只有扩散层, 多孔化合物层和扩散层区分明显。添加稀土后, 多孔化合物层和扩散层之间出现了致密层, 但致密层和扩散层无法明确区分。同时, 添加稀土后, 基体组织发生了明显变化, 金相腐蚀程度不同, 这是因为, 加入稀土后, 稀土溶于电解液, 增加了电解液的导电性, 使得工件表面的电流密度增加, 从而提高了工件表面的温度和电解液的温度, 虽然渗碳发生在工件表面, 但由于工件很薄 (仅 3 mm 厚), 渗碳工件的基体也会受到不同温度的影响, 获得不同的心部基体组织。因此, 在相同的侵蚀条件下, 有无稀土添加的渗层心部基体的金相腐蚀程度存在差异。

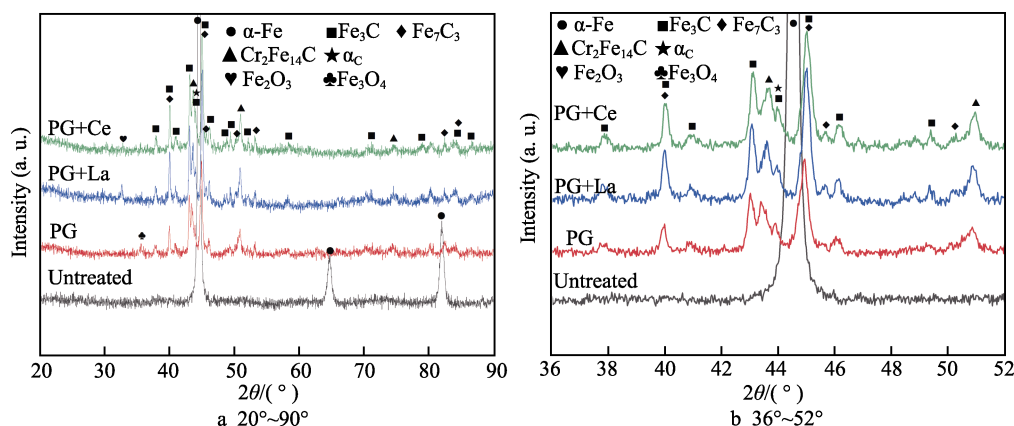


图 2 17-4PH 钢等离子体电解渗碳层 XRD 图谱  
Fig.2 XRD patterns of plasma electrolytic carburized layer on 17-4PH stainless steel

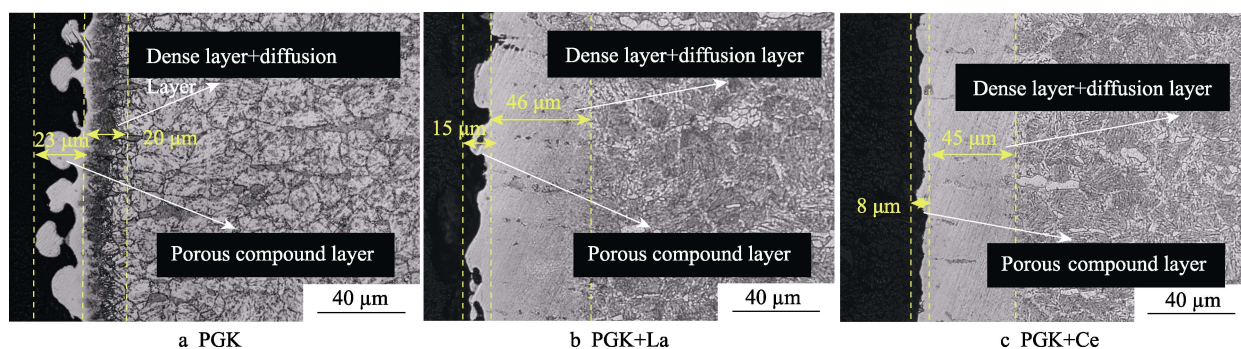


图 3 17-4PH 不锈钢等离子体电解渗碳层截面金相组织  
Fig.3 Cross-sectional microstructure of plasma electrolytic carburized layer on 17-4PH stainless steel

添加稀土  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  后,多孔化合物层从  $23\text{ }\mu\text{m}$  分别减小至  $15\text{ }\mu\text{m}$  和  $8\text{ }\mu\text{m}$ ,说明2种稀土均能降低渗层表面的粗糙度,改善渗层的表面质量,而稀土  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  改善渗层表面质量的效果更显著。此外,渗层中对材料性能提升起主要作用的是致密层+扩散层,厚度从  $20\text{ }\mu\text{m}$  分别增加至  $46\text{ }\mu\text{m}$  和  $45\text{ }\mu\text{m}$ ,说明2种稀土均能明显促进碳元素在不锈钢基体中的扩散,增加渗层的厚度。

## 2.4 渗层截面硬度

图4为17-4PH不锈钢等离子体电解渗碳层截面硬度分布图。本研究将改性层划分为表层多孔化合物层、中间致密层和内部扩散层,由于多孔化合物层不是连续的渗层,存在大尺寸凸起,无法准确测量其硬度,因此,截面硬度不包含多孔化合物层。由图4可见,经常规等离子体电解渗碳处理后,渗层的有效硬化层厚度约  $20\text{ }\mu\text{m}$ ,且从表层向基体硬度出现陡降。分别添加稀土  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  后,渗层的有效硬化层厚度可达  $70\text{ }\mu\text{m}$ ,是不加稀土的3倍以上,这是因为稀土提高了C元素在基体中的扩散深度,同时截面硬度呈梯度分布。同时,添加稀土后,在距表面相同距离位置处,硬度明显提高,例如,在距表层  $20\text{ }\mu\text{m}$  处,添加稀土后渗层硬度最高可提高近  $250\text{HV}0.025$ ,这是因为稀土的加入增大了渗层中碳化物的比例<sup>[20]</sup>。

此外,由图4可见,有无稀土添加渗碳处理后试样的基体硬度不相同,添加稀土后试样的基体硬度提

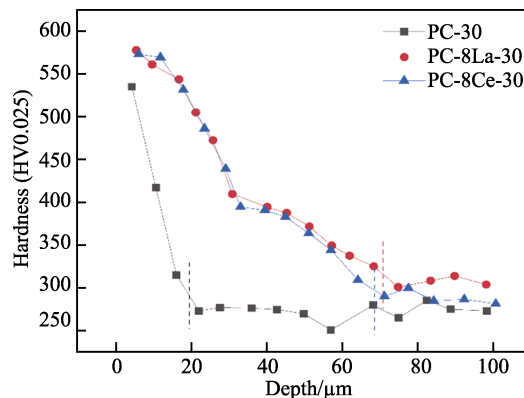


图4 17-4PH 不锈钢等离子体电解渗碳层截面硬度分布图  
Fig.4 Microhardness profiles of plasma electrolytic carburized layer on 17-4PH stainless steel

高,且添加稀土  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  后的试样基体硬度最高。这是因为,稀土的添加,增加了电解液的导电性,使得工件表面的电流密度增加,从而提高了工件表面的温度和电解液的温度,由于工件很薄(仅  $3\text{ mm}$  厚),渗碳工件的基体部分相当于在不同温度下时效处理,因此,获得不同的基体组织,基体硬度也不同。

## 2.5 渗层的塑韧性

图5为17-4PH不锈钢等离子体电解渗碳前后表面压痕形貌,渗层的塑韧性主要以有/无径向裂纹以及裂纹扩展方式来判断。由图5a可见,对未经处理样品,未发现明显的裂纹,塑韧性较好,但是发生了严重的塑性变形<sup>[21]</sup>。经常规等离子体电解渗碳处理

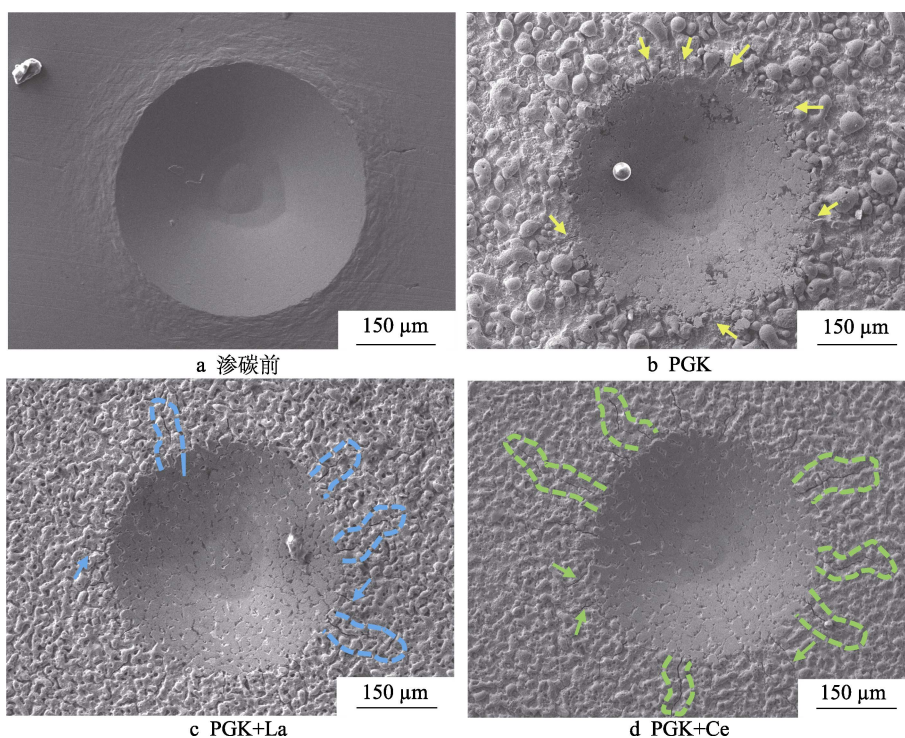


图5 17-4PH 不锈钢等离子体电解渗碳前后表面压痕形貌  
Fig.5 Surface indentation morphology of 17-4PH stainless steel before and after plasma electrolytic carburizing: a) untreated; b) PGK; c) PGK+La; d) PGK+Ce



后, 渗层表面压痕边界附近出现径向直线裂纹, 说明表面韧性下降。添加稀土  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  后, 裂纹数量增加, 说明韧性进一步降低, 但是除了径向直线裂纹, 还存在明显的裂纹偏转, 而添加稀土  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  后, 裂纹数量进一步增加, 说明渗层的韧性进一步下降, 但是与加镧稀土相比, 裂纹偏转更明显。与未处理样品相比, 有无稀土添加渗碳后试样表面韧性下降的主要原因是, 渗碳后表面形成的碳化物 ( $\text{Fe}_7\text{C}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{C}$ ) 为硬脆相<sup>[22]</sup>, 且表面碳化物越多, 脆性越大。此外, 未处理样品的压痕直径约为  $476 \mu\text{m}$ , 经常规等离子体电解渗碳处理后压痕直径约为  $459 \mu\text{m}$ , 添加稀土  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  后, 压痕直径约为  $449 \mu\text{m}$ , 添加稀土  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  后, 压痕直径约为  $435 \mu\text{m}$ , 说明经等离子体电解渗碳后样品表面硬度提高, 且加入稀土  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  后的样品表面硬度最高, 耐磨性改善。

## 2.6 渗层的摩擦性能

图 6 为 17-4PH 不锈钢等离子体电解渗碳层摩擦因数。由图 6 可知, 对未处理样品, 初始摩擦因数较低, 随着摩擦时间的增加, 摩擦因数逐渐上升至稳定水平 (约为 0.51)。经常规等离子体电解渗碳处理后, 试样表面摩擦因数随着时间的增加, 逐渐增加至 0.77, 并超过了未处理样品的摩擦因数。这主要是因为渗碳层的表面粗糙, 存在大量颗粒状凸起, 颗粒状凸起的硬质碳化物在摩擦过程中剥落后夹杂在渗层表面和对磨球之间, 参与摩擦过程, 引起三体磨损, 使得渗层的摩擦因数增加, 磨损加剧。此外, 对磨球与凸起接触时, 会产生轻微跳动, 导致摩擦因数大幅度波动<sup>[23]</sup>。

而添加稀土  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  后, 渗碳层的摩擦因数先是有一段较低的平稳期 (约为 0.14), 说明稀土

$\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  的加入有利于减小材料的磨损, 但是, 随着时间的延长, 渗层摩擦因数缓慢增加, 最后稳定至基体水平 (约为 0.49), 这是由于表面渗碳层被逐渐磨损所致。但是对于添加稀土  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  的渗层, 摩擦因数随着时间的延长极其缓慢地增加, 一直维持在较低的水平 (约为 0.21)。添加稀土后摩擦因数显著降低的原因, 一方面是因为渗层硬度的增加, 另一方面是因为渗层表面粗糙度的降低<sup>[24]</sup>。进一步, 为了阐明有无稀土等离子体电解渗碳前后不锈钢的磨损机制, 对磨痕形貌及其典型区域的成分进行了分析, 结果见图 7 和表 2。

由图 7 可见, 未处理不锈钢的磨痕宽度约  $600 \mu\text{m}$ , 磨痕内部出现塑性变形组织和片状剥落, 能谱分析检测到了 O 元素 (见表 2), 说明伴随着氧化磨损。因此, 对于未处理不锈钢, 其主要发生的是塑性变形、黏着磨损和氧化磨损。对于经常规等离子体电解渗碳后的不锈钢样品, 磨痕宽度约  $698 \mu\text{m}$ , 磨痕内部出

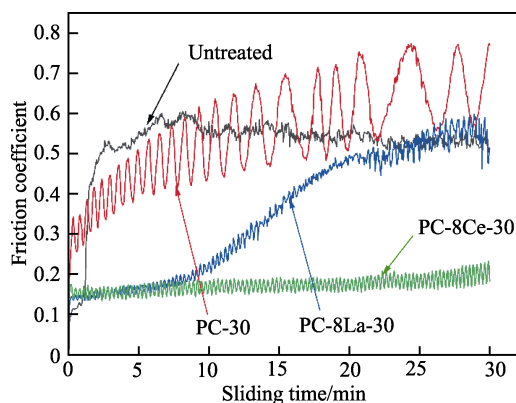


图 6 17-4PH 不锈钢等离子体电解渗碳层摩擦因数  
Fig.6 Friction coefficient of plasma electrolytic carburized layer on 17-4PH stainless steel

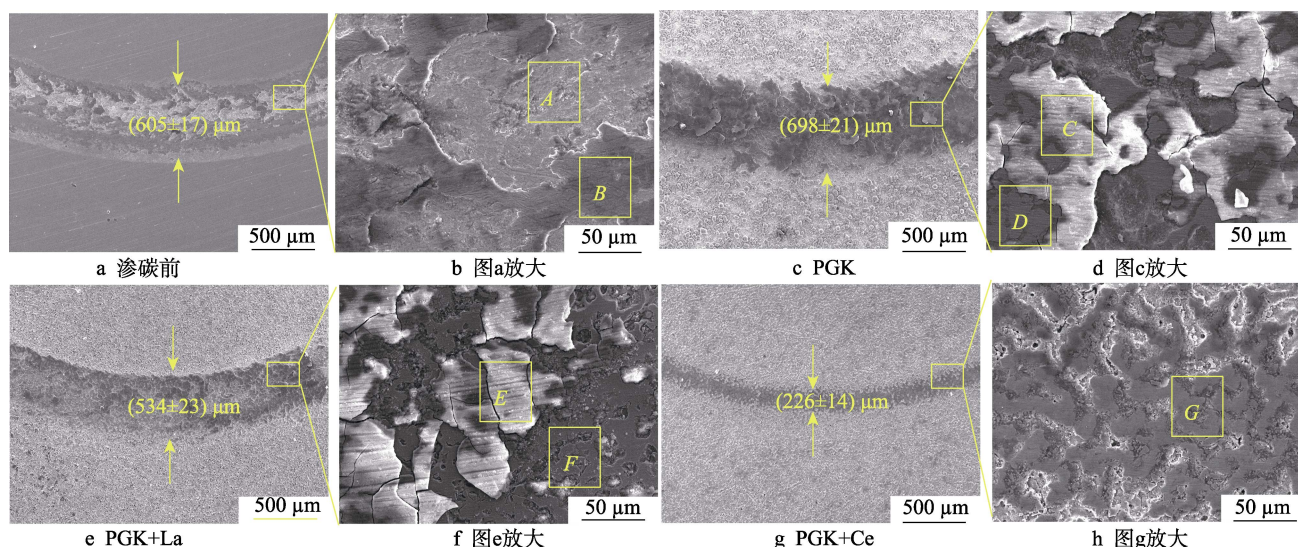


图 7 17-4PH 不锈钢等离子体电解渗碳前后表面磨痕形貌

Fig.7 Morphology of surface wear scar of 17-4PH stainless steel before and after plasma electrolytic carburizing: a) untreated; b) fig.a-enlarge; c) PGK; d) fig.c-enlarge; e) PGK+La; f) fig.e-enlarge; g) PGK+Ce; h) fig.g-enlarge

表 2 17-4PH 不锈钢等离子体电解渗碳前后表面磨痕元素分析

Tab.2 Element content of surface wear scar of 17-4PH stainless steel before and after plasma electrolytic carburizing

Element	Untreated				PGK				PGK+La				PGK+Ce	
	A		B		C		D		E		F		G	
	wt. %	at. %	wt. %	at. %	wt. %	at. %	wt. %	at. %	wt. %	at. %	wt. %	at. %	wt. %	at. %
C	3.23	11.04	3.40	9.21	9.80	19.85	10.28	28.84	7.73	16.40	7.98	24.14	15.23	41.30
N	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2.05	4.78
O	8.89	22.84	22.08	44.94	35.88	54.57	10.87	22.88	35.28	56.19	9.67	21.96	4.11	8.37
Si	1.26	1.84	3.61	4.19	4.30	3.73	0.93	1.12	5.15	4.67	1.03	1.34	0	0
Cr	15.20	12.01	11.99	7.51	6.60	3.09	10.05	6.51	6.90	3.38	10.99	7.68	9.48	5.93
Fe	66.20	48.73	54.65	31.86	39.21	17.09	61.95	37.37	37.77	17.23	63.39	41.25	62.48	36.43
Ni	2.80	1.96	2.36	1.31	2.14	0.89	3.23	1.85	1.79	0.78	3.12	1.93	2.94	1.63
Cu	2.43	1.57	1.91	0.98	2.06	0.79	2.69	1.42	1.66	0.67	2.23	1.28	2.51	1.28
La	—	—	—	—	—	—	—	—	3.71	0.68	1.58	0.41	—	—
Ce	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.20	0.28

现了大量裂纹和微小的犁沟,能谱分析检测到了比未处理不锈钢更多的 O 元素,说明伴随着氧化磨损且氧化磨损更严重。因此,对经常规等离子体电解渗碳后的不锈钢,主要发生的是氧化磨损和磨粒磨损。对于添加稀土  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  的等离子体电解渗碳不锈钢,磨痕宽度减少至  $534 \mu\text{m}$ ,能谱分析检测到的 O 元素含量与未处理不锈钢相当,说明氧化磨损程度与未处理不锈钢相当,同时磨痕内部出现了大量裂纹和微小的犁沟,说明存在化合物层的剥落和磨粒磨损。而对于添加稀土  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  的等离子体电解渗碳不锈钢,磨痕宽度显著减少至  $226 \mu\text{m}$ ,能谱分析检测到的 O 元素含量与其他样品相比显著减少,说明氧化磨损程度显著减小,同时磨痕内部只发现微小的犁沟而未发现明显的裂纹,说明仅存在轻微的磨粒磨损。此外,在 G 处检测到 N 元素表明对磨件  $\text{Si}_3\text{N}_4$  被磨损,说明稀土渗碳层表面硬度较高。

## 2.7 稀土的作用机理探讨

稀土对等离子体电解渗碳层的作用机理可分为 3 个方面:一是稀土能促进试样周围气膜中含碳分子 C—H 键的断裂,以及促进 C 在试样表面的吸附,从而提高表面碳势,增大从表层到基体的碳浓度梯度;二是稀土能渗入试样表层,代替 Fe 原子的位置形成置换固溶体,使 Fe 晶格膨胀,降低 C 元素在 Fe 中的扩散激活能,使 C 在 Fe 中的扩散系数增大<sup>[18]</sup>;三是稀土起到了微合金化作用<sup>[25]</sup>。在这三方面的综合作用下,稀土对渗层组织结构的影响体现为:增加渗层厚度;细化组织,使表层碳化物数量增多,尺寸变小;降低渗层表面粗糙度。因此,加入稀土后,渗层的硬度和耐磨性显著提升。

稀土  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  对渗层表面粗糙度的改善效果明显好于稀土  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,稀土  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  对摩擦因数的降低效果好于稀土  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,这可能是由于

稀土 Ce 相较于稀土 La 具有更多的外层电子,活性更大,更有利于表面碳化物的形成,进而填充微弧放电形成的微孔,使渗层表面粗糙度降低,具体详细原因正在进一步研究分析中。

## 3 结论

1) 添加稀土  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  后,渗层表面多孔化合物层从  $23 \mu\text{m}$  分别减小至  $15 \mu\text{m}$  和  $8 \mu\text{m}$ ,致密层的厚度从  $20 \mu\text{m}$  分别增加至  $46 \mu\text{m}$  和  $45 \mu\text{m}$ ,渗层厚度增加且表面粗糙度降低、致密性提高。其中,稀土  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  的催渗效果更佳,而稀土  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  对改善表面质量的效果更好。此外,渗碳层主要由碳化物、“膨胀” $\alpha$  相和少量铁氧化物组成,添加稀土可促进渗碳层表面碳化物的生成,且稀土  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  可抑制渗层表面氧化物的生成。

2) 添加稀土  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  后,渗层表面洛氏压痕附近的径向裂纹出现了明显的偏转,缓解了等离子体电解渗碳后韧性的下降。

3) 添加稀土  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  后,渗层的有效硬化层厚度可达  $70 \mu\text{m}$ ,是不加稀土时的 3 倍以上,且截面硬度呈梯度分布。添加稀土  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,可使摩擦前期摩擦因数显著降低至 0.14,磨痕宽度减至  $534 \mu\text{m}$ ,但是随着时间的延长,摩擦因数逐渐上升至未处理不锈钢摩擦因数,主要发生了氧化磨损、化合物层的剥落和磨粒磨损;而添加  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  稀土后,渗层摩擦因数一直维持在 0.21 左右,磨痕宽度显著减少至  $226 \mu\text{m}$ ,耐磨性显著提升,主要发生轻微的磨粒磨损。

## 参考文献:

- [1] 解文飞, 吴文云, 汪东红, 等. 17-4PH 不锈钢 480 °C 时



- 效组织的动态演变规律[J]. 金属热处理, 2020, 45(8): 22-27.
- XIE Wen-fei, WU Wen-yun, WANG Dong-hong, et al. Microstructure Dynamic Evolution of 17-4PH Stainless Steel Aged at 480 °C[J]. Heat Treatment of Metals, 2020, 45(8): 22-27.
- [2] 王均. 核反应堆用 17-4PH 不锈钢的性能研究[D]. 成都: 四川大学, 2007.
- WANG Jun. Study on the Properties of a 17-4PH Stainless Steel Used in a Nuclear Reactor[D]. Chengdu: Sichuan University, 2007.
- [3] 王琦, 卢军, 李响妹, 等. 17-4PH 不锈钢离子渗氮工艺研究[J]. 热处理技术与装备, 2012, 33(4): 12-14, 17.
- WANG Qi, LU Jun, LI Xiang-mei, et al. Study of Ion Nitriding of 17-4PH Stainless Steel[J]. Heat Treatment Technology and Equipment, 2012, 33(4): 12-14, 17.
- [4] 刘瑞良, 宋天宇, 边城鑫, 等. 等离子体电解渗入技术及其在不锈钢表面改性中的应用研究进展[J]. 材料热处理学报, 2020, 41(12): 1-15.
- LIU Rui-liang, SONG Tian-yu, BIAN Cheng-xin, et al. Research Progress of Plasma Electrolytic Saturation Technology and Its Application in Surface Modification of Stainless Steel[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2020, 41(12): 1-15.
- [5] VAN T B, BROWN S, WIRTZ G P. Mechanism of Anodic Spark Deposition[J]. American Ceramic Society Bulletin, 1977, 56(6): 563-566.
- [6] 聂学渊. 快速表面改性技术研究[J]. 金属热处理, 1997, 22(3): 19-22, 28.
- NIE Xue-yuan. Study of the Rapid Surface Modification Technology[J]. Heat Treatment of Metals, 1997, 22(3): 19-22, 28.
- [7] YAGHMAZADEH M, DEGHANIAN C. Surface Hardening of AISI H13 Steel Using Pulsed Plasma Electrolytic Carburizing (PPEC)[J]. Plasma Processes and Polymers, 2009, 6(S1): S168-S172.
- [8] WANG Bin, XUE Wen-bin, JIN Xiao-yue, et al. Combined Treatment Plasma Electrolytic Carburizing and Borocarburing on Q235 Low-Carbon Steel[J]. Materials Chemistry and Physics, 2019, 221: 232-238.
- [9] ALIOFKHAZRAEE M, SABOUR ROUHAGHDAM A. Pulsed Nanocrystalline Plasma Electrolytic Carburising for Corrosion Protection of a  $\Gamma$ -TiAl Alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 462(1-2): 421-427.
- [10] 王世清, 王立铎, 杨爱华. 稀土元素在化学热处理中的应用[J]. 金属热处理, 1988, 13(3): 52-59.
- WANG Shi-qiug, WANG Li-duo, YANG Ai-hua. Application of Rare Earths in Thermo-Chemical Treatment[J]. Heat Treatment of Metals, 1988, 13(3): 52-59.
- [11] YI Li-ping, ZHANG Ji-lin, LIU Fang, et al. Enhancement of Red Emission in  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{RE}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  Codoped  $\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$  Phosphors: Luminescent Properties and Structural Refinement[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 688: 345-353.
- [12] 宋娜, 强巍, 杨小宁, 等. 稀土元素对 38CrMoAl 钢离子渗氮工艺的影响[J]. 装备环境工程, 2019, 16(9): 74-78.
- SONG Na, QIANG Wei, YANG Xiao-ning, et al. Effects of Rare Earth Elements on Ionic Nitriding Process for 38CrMoAl Steel[J]. Equipment Environmental Engineering, 2019, 16(9): 74-78.
- [13] 李双喜, 顾敏, 孙启锋. 富铈稀土加入量对离子渗氮催渗效果的影响[J]. 金属热处理, 2019, 44(3): 93-96.
- LI Shuang-xi, GU Min, SUN Qi-feng. Energized Function of Ce-Rich Rare Earth Content on Ion Nitriding[J]. Heat Treatment of Metals, 2019, 44(3): 93-96.
- [14] 刘经宇, 张全民, 李亚斐, 等. 30CrNi3 钢的稀土催渗研究[J]. 热加工工艺, 2018, 47(16): 224-225.
- LIU Jing-yu, ZHANG Quan-min, LI Ya-fei, et al. Study on Rare Earth Infiltration of 30CrNi<sub>3</sub> Steel[J]. Hot Working Technology, 2018, 47(16): 224-225.
- [15] SHEN De-jiu, MA Hao-jie, GUO Chang-hong, et al. Effect of Cerium and Lanthanum Additives on Plasma Electrolytic Oxidation of AZ31 Magnesium Alloy[J]. Journal of Rare Earths, 2013, 31(12): 1208-1213.
- [16] LALEH M, KARGAR F, ROUHAGHDAM A S. Investigation of Rare Earth Sealing of Porous Micro-Arc Oxidation Coating Formed on AZ91D Magnesium Alloy [J]. Journal of Rare Earths, 2012, 30(12): 1293-1297.
- [17] 宋天宇. 稀土对不锈钢表面等离子体电解渗碳层影响研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2022.
- SONG Tian-yu. Study on the Effect of Rare Earths on Plasma Electrolytic Carburized Layer of Stainless Steel[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2022.
- [18] DU Chang, ZHANG Jin, ZHANG Le, et al. Acceleration Effects of Rare Earths on Salt Bath Nitriding: Diffusion Kinetics and First-Principles Calculations[J]. Surface Engineering, 2021, 37(6): 764-774.
- [19] 胡正前, 张文华. 稀土对复合表面处理 H13 钢耐磨性和高温抗氧化性的影响[J]. 中国稀土学报, 1999, 17(3): 280-283.
- HU Zheng-qian, ZHANG Wen-hua. Effect of Rare Earths on Wear Resistance and High Temperature Oxidation Resistance of H13 Steel through Compound Surface Treatment[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 1999, 17(3): 280-283.
- [20] TANG L N, YAN M F. Effects of Rare Earths Addition on the Microstructure, Wear and Corrosion Resistances of Plasma Nitrided 30CrMnSiA Steel[J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 206(8-9): 2363-2370.
- [21] 曹晓明, 温鸣, 韩文祥, 等. 稀土元素对固体渗硼层的改性作用[J]. 中国稀土学报, 1997, 15(4): 350-353.
- CAO Xiao-ming, WEN Ming, HAN Wen-xiang, et al. Effect of Rare Earth Elements on Improving Boronizing Layer[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 1997, 15(4): 350-353.