

几种钢材渗 Al 涂层在海水淬冷时的循环氧化研究

张亚明 李美栓

(中国科学院金属研究所, 金属腐蚀与防护国家重点实验室 沈阳 110016)

摘要 对 4 种不同级别的钢在 600℃~800℃氧化和海水淬冷交替作用下的循环腐蚀行为进行了研究. 在实验条件下, 绝大多数材料均发生了严重的氧化. 特别在 800℃下, 所有材料氧化失重明显. 材料施加渗 Al 涂层后, 极大地改善了它们的抗氧化性能, 且材料级别越低, 改善作用越明显. 海水中的 NaCl 对材料的高温腐蚀有显著的加速作用, 造成渗 Al 涂层快速退化. 循环淬冷造成渗 Al 涂层外层发生开裂, 且在蒸馏水中比在海水淬冷时形成的裂纹数量多且宽度大.

关键词 钢 渗 Al 涂层 高温氧化

中图分类号 TG172.82 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2001)05-0258-05

PERFORMANCE OF CYCLIC OXIDIZING IN AIR AND QUENCHING IN SEA WATER OF SEVERAL STEELS AND ALUMINIDE COATINGS

ZHANG Yaming, LI Meishuan

(State Key Laboratory for Corrosion and Protection,

Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016)

ABSTRACT The cyclic oxidation of four different steels without and with aluminide coatings under the condition of quenching in sea water has been studied. During the test at 600℃ and 800℃, 16Mn, 1Cr12Mo and 1Cr18Ni9Ti suffered from big mass lost. Only GH140 has good oxidation resistance at 600℃. The aluminide coatings can improve the oxidation resistance of four steels. The lower the heat resistant grade of the steel, the higher the improvement effect of the coating. NaCl in the sea water causes more severe corrosion, increases in degradation of the coatings. The cyclic test with quenching in distilled water, induced more severe cracks on the surface layer of the aluminide coatings in comparison with sea water quenching.

KEY WORDS steels, aluminide coatings, oxidation

舰船的排烟管端部工作时处于 600~800℃, 与海水接触时温度急剧降低^[1]. 因此, 排烟管材料要经受高温氧化, 而表面氧化膜在海水中淬冷时将遭受急剧增加的热应力作用容易发生剥落, 造成材料性能快速退化. 为了提高排烟管的使用寿命, 采用防护涂层技术是一条有效的途径. 周知, 渗 Al 涂层具有优良的抗氧化及耐腐蚀等性能, 且涂层制备工艺简单, 成本低廉^[2]. 渗 Al 涂层与基材为冶金结合, 能容纳大的应力作用而不会发生脱落. 已对钢铁材料渗 Al 工艺及渗 Al 涂层性能进行了研究^[3~6]. 具体

针对舰船排烟管的工况条件, 达到在较宽的范围内选择材料的目的, 有必要考察不同级别材料上渗 Al 涂层的防护效果.

本文选择了 4 种不同级别的典型的钢材, 16Mn、1Cr12Mo、1Cr18Ni9Ti 和 GH140. 这 4 种材料代表了从低级到高级的钢材类型. 其中, 16Mn 为低合金钢, 1Cr12Mo 为马氏体耐热钢, 1Cr18Ni9Ti 为奥氏体型耐热钢, GH140 是以 W、Mo、Al、Ti 固溶强化的 Fe-Ni-Cr 基高温合金. 从耐热性能看, 按 16Mn、1Cr12Mo、1Cr18Ni9Ti、GH140 顺序逐级提高; 在成本价格上也按同样顺序逐级增加. 在 4 种钢材上制备了扩散渗 Al 涂层, 考察了钢材和涂层在 600~800℃氧化并在海水中淬冷的循环条件下的抗腐蚀性能. 通过对比研究, 以确定能够满足排烟管使用要求的材料类型, 以及实验条件下渗 Al 涂层失效机制.

沈阳市科委资助项目(199951025-00)

收到初稿: 2000-11-07; 收到修改稿: 2000-02-28

作者简介: 张亚明, 男, 1957 年生, 学士, 助研.

Tel: 024-23915913

Table 1 Chemical composition of four steels

Steel	Chemical composition (mass %)
16Mn	C:0.12-0.20, Si:0.4-0.6, Mn:1.30-1.60, S \leq 0.050, P \leq 0.045
1Cr12Mo	C:0.10-0.15, Cr:11.50-13.00, Ni:0.30-0.60, Mo:0.3-0.6, Si \leq 0.50, Mn:0.30-0.50, P \leq 0.035, S \leq 0.030
1Cr18Ni9Ti	C \leq 0.12, Ni:8.0-11.0, Cr:17.0-19.0, Ti:0.2-0.8, S \leq 0.030, Mn \leq 2.00, P \leq 0.035
GH140	C:0.06-0.12, Cr:20-23, Ni:35-40, W:1.4-1.8, Mo:2.0-2.5, Al:0.2-0.5, Ti:0.7-1.05, Mn \leq 0.70, Si \leq 0.80

1 实验方法

取 16Mn、1Cr12Mo、1Cr18Ni9Ti 和 GH140 等 4 种材料,其主要化学成分见表 1。

4 种材料线切割成尺寸为 15 mm \times 10 mm \times 1.5 mm 的试样.将试样表面用 SiC 砂纸打磨至 800[#]后,用丙酮清洗.采用固体粉末包装法对部分试样进行渗 Al.渗 Al 时,以 FeAl 粉为渗剂, NH₄Cl 为活化剂,900 $^{\circ}$ C 下保温 4 h.通过渗 Al 处理可在钢材表面形成一层 Fe-Al 金属间化合物,主要是 FeAl 和 Fe₃Al. FeAl 相分布在渗层的外层,而 Fe₃Al 相处于和基体接触的里层.在上述渗 Al 条件下,不同材料上的所得渗层厚度不同.钢材及对应的渗层厚度分别为:16Mn, 90 μ m; 1Cr12Mo, 80 μ m; 1Cr18Ni9Ti, 60 μ m; GH140, 25 μ m.可见,16Mn 上的渗 Al 层最厚, GH140 上的最薄,它们相差 3.6 倍.渗层表面光滑,外观质量好。

2 实验结果

2.1 恒温氧化

恒温氧化实验是在电子热天平上进行的.在 800 $^{\circ}$ C 下空气中保温 10 h,渗 Al 与未渗 Al 所有试样的氧化动力学曲线见图 1。

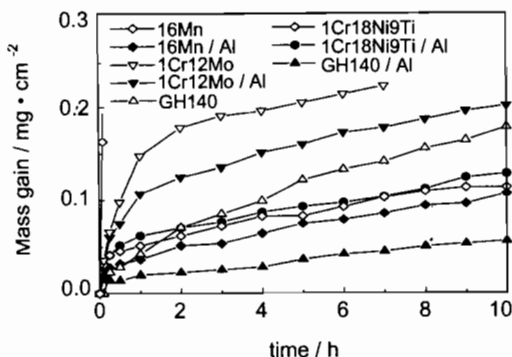


Fig. 1 Oxidation of four steels at 800 $^{\circ}$ C in air

对于未渗 Al 试样,16Mn 钢的增重比其它所有试样的都大得多.16Mn 钢在大约 2 h 后增重呈直线上升,表明其在 800 $^{\circ}$ C 下不具有抗氧化性能.而 1Cr12Mo、1Cr18Ni9Ti、GH140 的氧化曲线近似呈抛物线,它们在 800 $^{\circ}$ C 下具有抗氧化性能,但氧化速度快.其中,1Cr18Ni9Ti 抗氧化性能最好。

除 1Cr18Ni9Ti 渗 Al 后的氧化速度变化不大外,其它 3 种钢材渗 Al 后的氧化速度都相应地发生了明显的降低.16Mn 渗 Al 后氧化速度的变化最大.10 h 氧化后,不渗 Al 试样的增重量为 19.5 mg/cm²,而渗 Al 试样的增重量仅为 0.1 mg/cm².所有试样中,渗 Al 的 GH140 试样的氧化速度最低.因此,经渗 Al 处理后,16Mn 钢的抗高温氧化性能提高了近 200 倍,超过了 1Cr12Mo、1Cr18Ni9Ti、GH140 3 种钢材不渗 Al 的抗氧化性能。

2.2 循环氧化

采用高温下氧化,然后将试样直接浸入到 3.5% (mass) NaCl 的人造海水中淬冷的循环实验方法.每次循环的恒温氧化时间为 1h,水淬后的试样干燥,并称量试样的重量.图 2 是不同试样在 600 $^{\circ}$ C 下循环氧化 20 次的质量变化曲线.可见,经 20 次循环后,16Mn 和 1Cr12Mo 发生了严重的失重,1Cr18Ni9Ti 也有较小的失重,而其它试样仍保持增重状态.但是,所有的试样在循环期间都发生了氧化膜的剥落,特别是未渗 Al 试样的氧化膜剥落明显。

图 3 是在 800 $^{\circ}$ C 下循环氧化的结果.除 1Cr12Mo 和 16Mn 渗 Al 试样外,所有其它试样 10 次循环后均表现为失重.对于未渗 Al 试样,按失重程度排序为:16Mn > 1Cr12Mo > 1Cr18Ni9Ti > GH140.和 600 $^{\circ}$ C 下循环 20 次的结果比,800 $^{\circ}$ C 下循环 10 次后所有试样的失重量或增重量都有大幅度增加。

为了验证海水中 NaCl 对材料腐蚀的作用,也进行了 800 $^{\circ}$ C 下氧化并在蒸馏水中淬冷的循环试验,结果见图 4.与在海水中冷却时的循环氧化结果比较,在蒸馏水中冷却时试样的氧化要轻微得多。

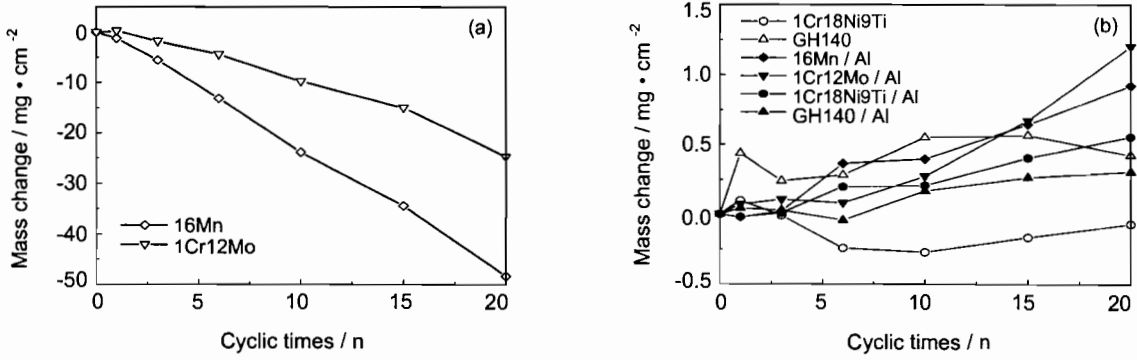


Fig. 2 Mass change due to the cyclic test of oxidation at 600°C and quenching in 3.5% NaCl water

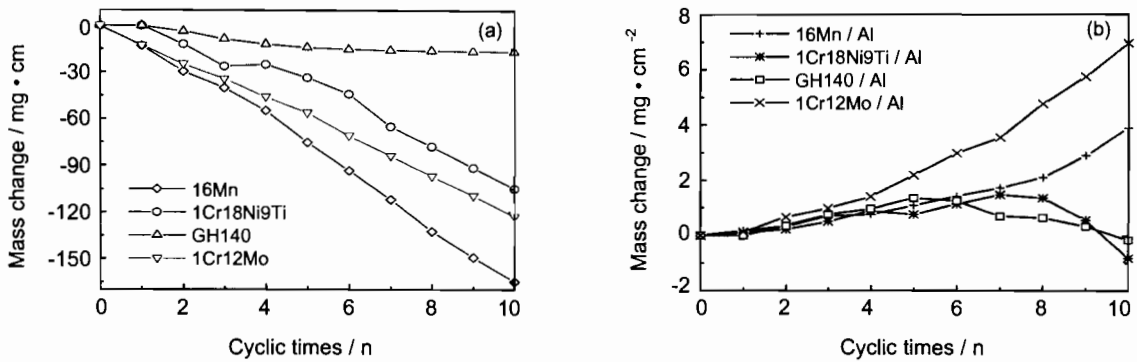


Fig. 3 Mass change due to the cyclic test of oxidation at 800°C and quenching in 3.5% NaCl water

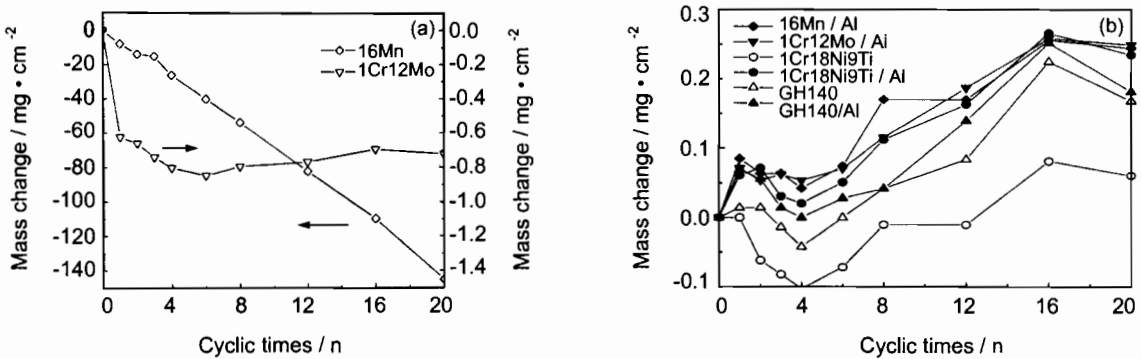


Fig. 4 Mass change due to cyclic test of oxidation at 800°C and quenching in distilled water

2.3 腐蚀产物的 XRD 分析

选择 16Mn 和 GH140 在 800°C 下循环氧化 20 次的试样进行了 XRD 分析, 结果列于表 2. 16Mn 氧化主要形成 Fe₂O₃, 而渗 Al 后则为 Al₂O₃. GH140 氧化则主要形成 Fe₂O₃、Cr₂O₃ 及 (Fe, Cr)₂O₃. 如果在 3.5% NaCl 水中淬冷时, 表面层内也检测到 NaCl.

2.4 氧化膜形貌

利用 SEM 观察了腐蚀后试样表面和断面形貌. 图 5 是 GH140 试样在 800°C 氧化并淬冷经 20 次

Table 2 Oxides formed during cyclic oxidation at 800°C for 20 times

Specimen	Cooling water	Oxides
16Mn	Distilled	Fe ₂ O ₃ (spalled)
16Mn	3.5% NaCl	Fe ₂ O ₃ , NaCl
16Mn/Al	Distilled	Al ₂ O ₃
16Mn/Al	3.5% NaCl	Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , NaCl
GH140	Distilled	(Fe, Cr) ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃
GH140	3.5% NaCl	(Fe, Cr) ₂ O ₃ , NiO, Cr ₂ O ₃

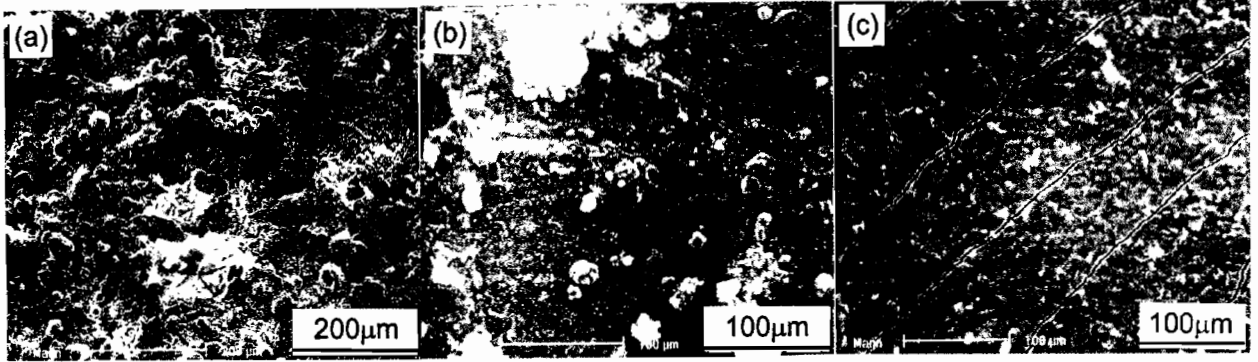


Fig. 5 Surface morphologies after cyclic oxidation at 800°C for 20 times

(a) GH140 and (b) GH140/Al, quenched in 3.5% NaCl water; (c) GH140/Al, quenched in distilled water

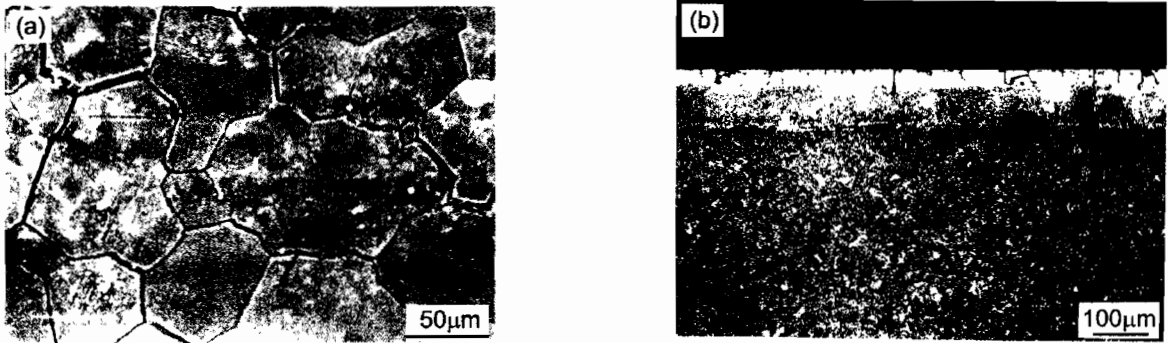


Fig. 6 Surface morphology (a) and cross section (b) of 16Mn/Al after cyclic oxidation at 800°C for 20 times, Quenched in distilled water

循环后的表面形貌. 渗 Al 涂层腐蚀后表面细致, 而未渗 Al 涂层表面氧化膜剥落严重. 在 3.5% NaCl 水中淬冷的试样表面有鼓包. EDX 分析表明, 这些鼓包主要是 NaCl. 虽然渗 Al 涂层表面氧化膜没有发生局部剥落, 但氧化膜表面却存在大量裂纹, 而且在蒸馏水中淬冷的试样表面裂纹多且宽. 在其它涂层试样上也发现了类似的现象. 图 6 是 16Mn 表面渗 Al 涂层在 800°C 氧化并经 20 次循环后的形貌照片. 可见, 表面裂纹深入涂层内, 但并未穿透整个渗 Al 层.

3 讨论

恒温氧化时, 16Mn 主要形成 Fe_2O_3 , 不具有抗氧化性. 而其它合金含有较高的 Cr, 氧化时有 Cr_2O_3 形成, 使得氧化速度降低. 在循环实验条件下, 4 种钢材表面氧化膜都发生了剥落(见图 2 和图 3). 如果钢材中 Cr 含量高, 膜多次剥落后再次形成的氧化物仍有 Cr_2O_3 , 保持一定的抗氧化性能. 因此, GH140 抗循环氧化性能最好, 其次是 1Cr18Ni9Ti,

而 16Mn 最差.

渗 Al 后, 钢材表面形成单一的 Al_2O_3 膜, 抗恒温氧化性能得到显著改善. 其中, 对 16Mn 钢的改善作用最为明显. 在循环实验条件下, 渗 Al 涂层也要比不渗 Al 钢材的抗氧化性能好得多. 如果涂层不发生退化, 那么就会保持其抗氧化性能. 但本循环实验条件苛刻, 水淬时容易导致氧化膜破裂. 多次循环后, 由于涂层中 Al 元素大量消耗, 其它种类的氧化物就会生长. 例如, 800°C 氧化和 3.5% NaCl 水中循环 20 次后, 16Mn 渗 Al 样上有 Fe_2O_3 形成, 而 GH140 渗 Al 样上有 Fe_2O_3 和 Cr_2O_3 等形成, 此时涂层发生明显退化. 从图 6 中试样的断面形貌看出, 涂层与基体元素的互扩散程度很小, 涂层的退化主要由氧化引起. 因此, 在 800°C 下循环实验时, 渗 Al 涂层的性能较 600°C 下的严重恶化.

另一方面, 涂层退化速度还与涂层厚度有关. 涂层越厚, 退化速度就越小. 在相同的渗 Al 工艺条件下, 16Mn 上的渗 Al 层最厚, GH140 上的渗 Al 层最薄. 因此, 在 800°C 氧化和 3.5% NaCl 水中循环 20

次后, 16Mn 渗 Al 样仍保持增重, 而 GH140 渗 Al 样却发生了失重(见图 3)。

但在 800℃ 氧化和蒸馏水中冷却条件下, 20 次循环后渗 Al 涂层并未出现 Fe_2O_3 , 涂层未发生退化。无论是在蒸馏水还是在盐水中冷却, 涂层表层都出现大量裂纹, 认为这是由于表面受急剧增加的热应力作用的结果。循环氧化实验是从高温直接浸入冷却水中, 试样表面温度急剧下降, 而由于氧化物的热传导性差, 内部温度降低速度略低, 表层受张应力作用。最初, 氧化膜首先经受温度的急剧下降而发生贯穿型裂纹或局部剥落, 其后涂层表面迅即与冷却介质直接接触, 在张应力作用下发生开裂。裂纹之所以没有贯穿整个涂层厚度, 这和涂层的微观组织有关。涂层外层富 Al, 随深度增加而 Al 含量下降。初始制备的涂层外层为 FeAl 相, 而内层为 Fe_3Al 相。而在 20 次循环氧化实验后, 涂层内外层的 Al 含量都有所下降。随 Al 含量增加, Fe 基合金的脆性增加。当裂纹扩展到涂层内层时, 易于通过塑性变形释放应力, 裂纹最后终止于涂层内部。从图 6 的断面照片清楚地看出裂纹都处于表面富层内。

在 3.5% NaCl 水中淬冷循环氧化实验后, 发现表面有 NaCl, 并聚集成鼓包状。试样淬冷后, 表面吸附一层水膜。在干燥过程中, 水膜团聚并析出岛状 NaCl。在 600℃ ~ 800℃, NaCl 分解出的 Cl^- 容易穿过氧化膜扩散到氧化膜/合金界面, 在那里使金属发生氯化, 形成金属氯化物^[7]。膜下金属氯化物的形成, 容易导致外表面完整的膜发生破裂。因此, 在含 NaCl 的海水中冷却要比在蒸馏水中冷却时, 试样表面氧化膜更容易破裂失效。也正是由于这一原因, 在 3.5% NaCl 水中淬冷循环实验时, 涂层表层的 Al 元素迅速被大量消耗, 表层中 Al 含量下降速度大, 涂层表层的脆性也降低。因此, 和在蒸馏水淬冷循环时发生的情况对比, 在 3.5% NaCl 水中淬冷循环过程中表层出现的裂纹数量要少, 且裂纹要细小。涂层表层存在的这些裂纹, 氧化时如能形成 Al_2O_3 , 则可阻塞裂纹, 相对短时间内不会影响涂层

的抗氧化性能, 如在 800℃ 氧化和蒸馏水中冷却 20 次循环后发生的情况(见图 6)。但在海水中淬冷循环实验时, 大的裂纹成为 NaCl 的聚集区, Cl^- 的作用破坏了该处的 Al_2O_3 膜, 使得裂纹尖端处对应的贫 Al 区氧化, 其它种类的氧化物大量生长, 相应地在表面处出现氧化物鼓包, 而涂层内则出现大的蚀坑, 加剧了涂层的局部破坏, 使涂层保护寿命缩短。

4 结论

1. 在 600℃ ~ 800℃ 氧化和 3.5% NaCl 水中淬冷的循环实验时, 4 种钢材腐蚀严重。其中, GH140 相对最好, 1Cr18Ni9Ti 次之, 16Mn 最差。

2. 钢材渗 Al 后, 均能显著提高其在实验条件下的抗腐蚀能力。而且材料等级越低, 效果越显著。16Mn 钢渗 Al 后的抗高温氧化性能提高了近 200 倍, 超过了耐热钢 GH140。并由于相同渗铝工艺条件下, 渗 Al 层较厚, 涂层防护寿命长。

3. 海水中 NaCl 对材料的循环氧化有显著的加速作用, 造成涂层局部快速氧化失效。

4. 在水淬时, 渗 Al 涂层由于受急剧增加的热应力作用发生破裂, 但裂纹仅存在于涂层表层。在蒸馏水中淬冷时比在盐水中淬冷时的裂纹数量多, 且裂纹宽度大。

参考文献:

- [1] [英] 奈杰尔·沃伦著, 吴敏, 张义译. 船舶中的金属腐蚀. 北京: 国防工业出版社, 1987.
- [2] 卢燕平, 于福洲. 渗镀. 北京: 机械工业出版社, 1985. 56
- [3] Sivakumar R, Rao E J. *Oxid. Met.*, 1982, 17: 391
- [4] Soliman H M, Abd El - Azim M E. J. *Mater. Sci. Technol.*, 1997, 13: 462
- [5] Bangaru N V, Krutenat R C. J. *Vac. Sci. Technol.*, 1984, B2: 806
- [6] Kim K Y, Jung H G, Seong B G, et al. *Oxid. Met.*, 1994, 41: 11
- [7] Kofstad P. *High Temperature Corrosion*. England: Elsevier Applied Science Publishers LTD, 1988. 502