

## 钢铁材料热处理防氧化涂层的研究

符长璞 赵麦群<sup>✓</sup> 符亚明 张绚丽  
(西安理工大学)TG161  
TG174.446

**摘 要** 采用 X 射线衍射, 扫描电镜 (SEM) 和能谱分析仪等手段研究了防氧化涂层高温加热后的相组成、成分变化、涂层结构及其对防氧化效果的影响。试验证明  $K_2O \cdot SiO_2$  和  $SiC$  有明显防氧化效果。初步分析了其作用机理, 并在大量试验的基础上优化出在  $1100^\circ C$  以下对钢铁材料防氧化防脱碳效果较好的  $SiO_2-Al_2O_3-CrO_3-SiC$  系列涂料。

**关键词** 钢铁 防氧化涂层 涂层结构 热处理

钢铁零件热处理防氧化涂层一般是一次有效。即在加热工序完成之后, 要求保护涂层必须从零件表面去除干净。采用玻璃、陶瓷一类非金属粉末作金属与合金防氧化涂层的研究工作已有 20 多年了<sup>[1]</sup>, 但是所见的文献多数为配方及防氧化效果, 而深入研究涂层加热时的组织结构和组成相变化及其对防护性影响的报道则很少。本文试就这一问题作初步探讨。

## 1 试验材料与方方法

选用  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$  和  $SiO_2$  作为涂层的基本原料, 加入  $SiC$  以增加防脱碳能力; 选用硅酸钾 ( $K_2O \cdot SiO_2$ ) 水溶液作粘结剂。将氧化物、碳化物粉末 (下称粉剂) 与粘结剂按比例混合成糊状, 涂刷在钢样表面, 厚度为  $0.2 \sim 0.3 mm$ , 自然干燥或烘干后, 高温入炉进行防氧化试验。采用若干尺寸和形状相同的钢样, 在不同温度保温后油冷, 清理干净后在 DT-100 天平上称量失重。用单位面积 ( $g/m^2$ ) 损失的重量 ( $g$ )、显微组织及表面硬度等衡量防氧化防脱碳的效果。用 RAX-12 型 X 射线衍射仪分析涂层相组成、DN-5400 能谱仪分析涂层成分、AM-1000B 扫描电镜观察涂层形貌。

## 2 试验结果与分析

2.1  $K_2O \cdot SiO_2$  浓度的影响

图 1 是 CrWMn 钢样在  $1100^\circ C \times 2h$  加热油冷后相对失重与粘结剂中  $K_2O \cdot SiO_2$  浓度的关系, 图中 FY-1、FY-2、FY-3、FY-4 分别代表 4 种涂料的配方。可见, 随着  $K_2O \cdot SiO_2$  含量增

本文收到日期: 1995 年 9 月 24 日初稿, 1995 年 11 月 13 日修改稿

本文联系人: 符长璞, 男, 56 岁, 教授, 陕西省西安市 (710048) 西安理工大学材料系

加,防氧化效果提高(即失重减小),浓度超过 30%后,失重继续减小的趋势减弱。说明  $K_2O \cdot SiO_2$  不仅是粘结剂,而且也有防氧化作用。

## 2.2 SiC 含量的影响

图 2 是 CrWMn 钢样  $1100^\circ\text{C} \times 2\text{h}$  加热油冷后相对失重与粉剂中 SiC 含量的关系。图中不同符号代表不同试验次数。可见,在 15%~36% 范围内,随 SiC 含量增加,防氧化效果提高。说明 SiC 具有防氧化作用。通过对不同温度下加热淬火后钢样表面硬度测量和显微组织观察,证明 SiC 有较好的防脱碳作用(2.4 节)。

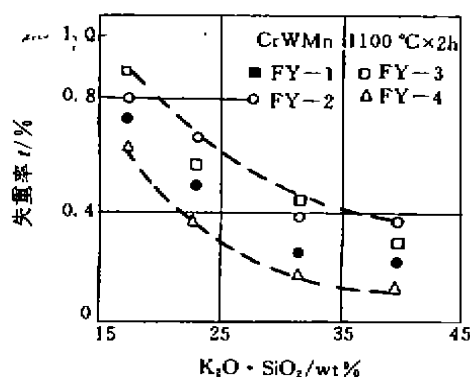


图 1 粘结剂中  $K_2O \cdot SiO_2$  含量对防氧化效果的影响

Fig. 1 Influence of  $K_2O \cdot SiO_2$  content in the glue on preventing oxidation effect

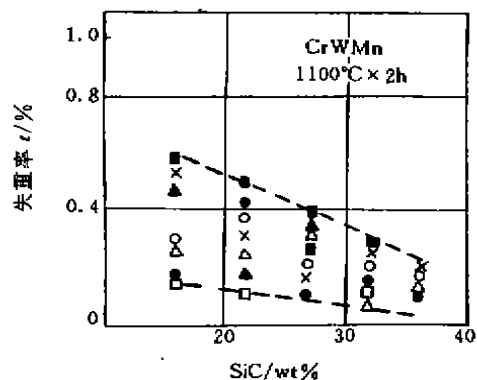


图 2 粉剂中 SiC 的含量对防氧化效果的影响

Fig. 2 Influence of SiC content in the powder agent on property of preventing oxidation (rate of lost weight without protecting is 9.5%, the symbols in the fig. represent frequency of tests)

## 2.3 涂层高温加热后的变化

X 射线衍射分析结果表明,  $1000^\circ\text{C} \times 2\text{h}$  加热油冷后从 GCr15 钢样表面剥落下来的防氧化涂层外表面有  $\alpha\text{-SiC}$ 、 $\alpha\text{-SiO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等相,与所用原材料类似,说明这些氧化物或碳化物在空气中  $1000^\circ\text{C}$  高温加热没有发生明显变化。涂层内表面主要有  $\alpha\text{-SiC}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  ( $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ )、 $\alpha\text{-SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  ( $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ) 等。可见在  $1000^\circ\text{C}$  高温下与涂层接触的 GCr15 钢中的 Fe 发生氧化形成  $\text{FeO}$ ; Cr 氧化形成  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 。FeO 与 SiO 结合成铁橄榄石  $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ; 与  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  结合形成尖晶石型  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  [3]。文献[2,4]认为氧离子或金属离子通过尖晶石(复合氧化物)的扩散速度比通过铁的氧化物时缓慢,因而涂层内侧紧挨钢样表面形成的  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$  可进一步加大涂层的防氧化效果。

图 3 是从 GCr15 钢样  $1000^\circ\text{C} \times 2\text{h}$  加热油冷后剥落下来的防氧化涂层扫描电镜形貌。图 3a 为涂层外表面,可以看出部分粉状颗粒连结为整体,说明已发生烧结。图 3b 为涂层内表面,直线为钢样切削刀痕。图 3c 和 3d 为放大倍数不同的涂层横截面形貌。可见涂层明显分成三层,最外层(左上侧)和内表层(右下侧)均较致密,而中间层则有许多封闭孔洞(黑色点),贯穿整个涂层断面的孔洞较少。能谱分析表明其主要成分(wt%)为,内表层:Fe 77.20、Si 6.22、Cr 16.23、K 0.36;外表层:Fe 12.30、Si 31.61、Cr 29.27、K 26.82。证明内层主要是钢件氧化形成的含铁氧化物。从涂层横断面看出原来的粒状粉剂形貌及颗粒边界已不十分清楚,涂层比较致密,因此具有较好的防氧化效果。对其他钢铁材料及其他温度下防氧化涂层观察发现,涂层一

般均由三层组成。可见防高温氧化的涂层因加热过程中发生水分蒸发或有机物燃烧、杂质碳酸盐分解、固相间反应、烧结等变化,孔洞是不可避免的。所以即使有保护涂层,也不能完全避免氧化,但可明显减轻氧化及脱碳程度。



图3 1000℃×2h加热油淬后剥落下来的GCr15钢样表面防氧化涂层扫描电镜形貌

Fig. 3 SEM morphology of preventing oxidation coating coming from GCr15 steel surface after 1000℃×2h heated and oil cooled

- a) outside surface of coating,      b) inside surface of coating,  
c) cross section of coating,      d) cross section of coating in higher time

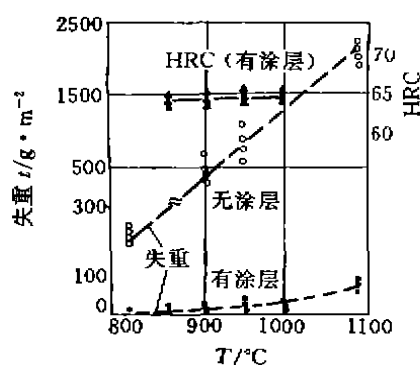


图4 有涂层(FY-7)和没有涂层的GCr15钢不同温度保温3h油冷后的表面硬度及失重情况  
Fig. 4 Surface hardness and lost weight of GCr15 steel protected(FY-7) and no protected after heated (3h) and oil cooled

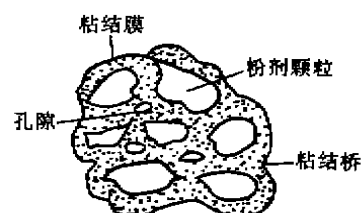


图5 粉剂颗粒上的粘结膜及粉粒间的粘结桥  
Fig. 5 Bonding film on particles of powder agent and bonding bridges among the particles

## 2.4 防氧化防脱碳效果

图 4 展示了有涂层的 GCr15 钢样经不同温度保温 3h 油冷后表面硬度及失重情况。可见在 850~1000℃ 范围内, GCr15 钢淬火后硬度基本上均保持在 64~67HRC, 说明钢样表面没有明显脱碳。涂保护涂层者, 直到 1100℃ 失重仍很小, 未予保护的钢样失重则相当严重, 温度愈高二者差别愈大。对 950℃×3h 加热油冷的 GCr15 钢样表层显微组织观察发现, 未保护者基本上为低碳板条马氏体, 而经保护者基本上为针状马氏体, 说明本研究涂料有较好的防脱碳效果。作者还对碳钢、高速钢、热冷模具钢、不锈钢、弹簧钢等十几种材料进行了试验, 均得到较好结果。

### 3 讨 论

#### 3.1 $K_2O \cdot SiO_2$ (硅酸钾) 的作用

硅酸钾的熔点为 976℃<sup>[5]</sup>, 直到 1200℃ 仍很稳定<sup>[6]</sup>。粘结剂与粉剂混拌后, 粉粒表面包覆了一层薄的粘结膜。涂覆于金属表面形成涂层时, 相邻粉粒通过粘结膜连接起来, 这种粘结接点, 可称为“粘结桥”(图 5)。涂层本身的强度、孔隙率都与粘结膜的厚度及粘结桥的数量相关。用硅酸钾水溶液作粘结剂时, 是靠硅酸钾形成粘结膜和粘结桥。硅酸钾含量过少不能形成足够厚的粘结膜和足够数量的粘结桥, 粉粒之间孔隙多而大。这样的涂层不仅室温强度差, 而且在高温下水分蒸发后涂层中孔隙率会更大。图 1 表明, 在硅酸钾能够完全包覆所有粉粒并将其连为整体的条件下, 过多的硅酸钾也不会带来更多好处。而且硅酸钾含量过高会使涂层干燥困难, 浪费材料, 还可能带来其他缺点。

以硅酸钾水溶液作粘结剂的防氧化涂层, 在常温干燥或加热过程中水分蒸发, 硅酸胶粒会逐步形成网状立体结构的硅酸凝胶<sup>[7]</sup>, 将固体粉粒连结为整体而形成牢固的涂层。升温略高于 650℃ 时, 硅酸凝胶完全脱水而变成玻璃状固体, 随温度升高又逐渐软化, 使涂层能较好地适应金属的膨胀而不开裂。当超过 976℃ (达 1000~1100℃) 时, 熔化成液体, 硅酸钾粘结力变小。此时涂层不受力, 液体的硅酸钾及硅酸凝胶仍能包覆粉粒, 还可能因适当流动而填充部分孔隙。加上粉粒与  $K_2O \cdot SiO_2$  产生的吸附与烧结作用, 使涂层保持致密, 产生高温防氧化作用。

#### 3.2 SiC 作用初步分析

根据 SiC 同氧反应的标准自由能变化与温度的关系<sup>[8]</sup>, SiC 很容易被氧化而转变为  $SiO_2$ 。SiC 在空气中之所以能较长期使用, 是因为表面的 SiC 氧化生成  $SiO_2$  层产生保护作用。按文献<sup>[8]</sup> SiC 氧化反应之一为:  $SiC + O_2 = SiO_2 + [C]$ 。若此反应在钢与涂层界面形成, 在钢表面形成的  $SiO_2$  膜有利于防氧化。生成的 [C] 可能被钢表面吸附而渗入钢表层, 也可能与进入涂层的氧离子结合形成 CO 或  $CO_2$ , 消耗掉部分进入涂层的氧。所以 SiC 有减轻钢氧化和脱碳作用。在一定含量范围内, 随 SiC 含量增加涂层防氧化效果增加。

### 4 结 论

1) 以  $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Cr_2O_3$ 、SiC 等原料为粉剂和以硅酸钾水溶液为粘结剂的涂层在 1100℃ 以下对常用钢铁材料有较好的防氧化与防脱碳效果。

2) 硅酸钾水溶液既是粘结剂, 又有防氧化作用, 在 15%~40%  $K_2O \cdot SiO_2$  范围内, 随浓度增加, 防氧化效果增加, 但超过 30% 后防氧化效果增加不显著。

3) SiC 具有减轻氧化和脱碳效果,在 15%~36% 范围内, SiC 增加,效果增加。

4) 防氧化涂层在高温加热过程中出现孔隙,使钢件不能完全避免氧化。从横断面看,涂层由三部分组成。其中内层是加热过程中产生的很薄但较致密的氧化皮,涂本研究涂层的 GCr15 钢 1000℃ 加热油冷后的氧化皮主要由  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  尖晶石,  $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$  铁橄榄石及  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\alpha\text{-SiO}_2$  等组成;最外层直到 1000℃ 高温下未发生明显的变化,因硅酸钾发生熔融、涂层烧结而仍旧比较致密,中间层则为多孔洞层。防氧化效果较好时,整个断面孔洞较少。

#### 参 考 文 献

- 1 Солнцев С С, Туманов А Т. Защитное покрытие металлов при нагреве. Москва: Машиностроение, 1976
- 2 田家凯, 安塞尔 G S. [美]合金及显微结构设计, 1976, 叶锐曾等译. 北京:冶金工业出版社, 1985
- 3 饶东生. 硅酸盐物理化学(1991 年修订版). 北京:冶金工业出版社, 1991
- 4 Kuiry S C 等. Oxid. Met. 1994, 41: 65
- 5 萨尔满 H, 舒尔兹 H[德]. 陶瓷学. 黄照柏译, 1982 年第 6 版. 北京:轻工业出版社, 1989
- 6 陈肇友. 硅酸盐通报, 1983(5): 29
- 7 李传斌. 造型材料新论. 北京:机械工业出版社, 1992

## A Study on Coating of Preventing Oxidization for Heat Treatment of Steel and Iron

Fu Changpu Zhao Maiqun Fu Yaming Zhang Xuanli  
(Xi'an University of Science and Technology)

**ABSTRACT** The phase composition, change in constitution and structure of coating after heating in high temperature, and effects of oxidation-proof have been studied by means of X-ray diffraction, SEM and spectrometer etc. The test results show that  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  and SiC is fairly good for antioxidation, and the mechanism of reaction is preliminarily analysed. Through a lot of tests,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-SiC}$  series of coating is optimized, which under 1100℃ is effective in preventing oxidation and decarburization for steel and iron.

**KEY WORDS** steel and iron, coating of preventing oxidization, coating structure