

文章编号:1673-9981(2018)04-0254-08

## 用真空感应炉在石墨材料表面制备 抗 1500 °C 空气氧化涂层

孔庆毛, 沈少波, 田金龙, 张 帅, 方孝红, 侯全起

北京科技大学, 冶金与生态工程学院, 北京 100083



**摘要:**用真空感应炉在温度约 2000 °C 下,采用包埋法在 D10 mm×10 mm 石墨片表面制备了涂层.研究了六种包埋粉的化学成分对涂层物相组成的影响,并测试了涂层在 1500 °C 下抗氧化性能.实验结果表明:1 号和 2 号试样表面的涂层均由碳化硅组成,3 号试样表面的涂层主要由碳化硅、氧化铝及少量红柱石[Al<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)O]组成,4 号试样表面的涂层主要由碳化硅、莫来石(3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>)和少量二氧化硅组成,5 号试样表面的涂层主要由碳化硅和少量氧化铝和二氧化硅组成,6 号试样表面的涂层主要由碳化硅、氧化铝和二氧化硅组成;无涂层的原始石墨片在 1500 °C 下焙烧经 2.5 h 后被完全烧掉,而 1~6 号试样在 1500 °C 空气中焙烧 16 h 后的失重率 ΔW 分别为 69.45%, 1.97%, -0.60%, 46.06%, 58.91% 和 0.58%;重新制备 3 号样,试样在 1500 °C 空气中焙烧 86 h 后的失重率 ΔW 为 -5.26%, 3 号试样经历长时间高温氧化后不仅没有氧化失重反而增重了,这说明 3 号试样抗高温氧化效果最好;3 号试样在 1500 °C 空气中焙烧 86 h 后涂层表面主要由碳化硅、莫来石和二氧化硅组成.

**关键词:**石墨材料;抗 1500 °C 空气氧化涂层;氧化失重;包埋法;真空感应炉

**中图分类号:** TB383

**文献标识码:** A

我国具有丰富的石墨矿产资源,近年来随着石墨行业的迅猛发展,其产量或是出口量在世界市场上均领先于其他国家<sup>[1]</sup>.石墨因其高导热性、高耐热冲击性和优异的机械性能而成为关注的焦点,在化工、冶金、通讯、电气、铸造及航空航天等行业成为了必不可少的材料<sup>[2-3]</sup>.石墨因具有优异的高温热强度而广泛地应用于高温领域,但是石墨材料在高温下会发生氧化,即使是高纯度石墨也会在 500 °C 以上被氧化,而氧化将会使石墨的物理及力学性能迅速劣化.除石墨外,与此性质相近的 C/C 复合材料和 C/SiC 复合材料也存在高温氧化现象,通常采用减少基体残余气孔率以提高致密度及采用涂层技术来封填基体微裂纹的方法来提高 C/C 复合材料的抗氧化性能<sup>[4]</sup>.提高复合材料致密度的方法难以使基体的致密度达到很高,无法从根本上解决材料的抗氧化问题,而涂层技术能够有效地将材料与氧

化源隔离并阻止氧向基体内部的扩散,从而达到防止基体氧化的目的.

为了使 C/C 复合材料能够在高温氧化环境中持续长久工作,人们对其表面抗氧化涂层的制备进行了广泛地研究,但对石墨表面抗氧化涂层的研究很少见到相关报道.王鹏<sup>[5]</sup>对石墨表面 ZrB<sub>2</sub>-SiC 抗氧化烧蚀涂层的制备和性能进行了研究.由于 SiC 具有优异的抗氧化性能以及与碳材料良好的相容性,被广泛作为 C/C 复合材料表面抗氧化涂层保护材料<sup>[6]</sup>.目前, SiC 涂层的制备方法主要包括包埋法<sup>[7-8]</sup>、化学气相沉积法<sup>[9]</sup>、等离子喷涂法<sup>[10]</sup>、溶胶凝胶法<sup>[11]</sup>和料浆法<sup>[12]</sup>等.包埋法的加热方式为石墨碳管炉加热,热量由石墨加热元件通过外部热传导将热传给 C/C 复合材料表面,供界面包埋反应使用,温度能高达 2100 °C.包埋法所制备的涂层能够在涂层与基体之间形成成分及组织上的梯度过渡,

收稿日期:2018-10-11

作者简介:孔庆毛(1993-),男,江西省抚州市人,硕士研究生,研究方向为石墨材料抗氧化涂层.

减小涂层与碳材料之间因热膨胀系数不匹配引起的应力,但包埋温度过高会损坏 C/C 复合材料基体<sup>[13]</sup>. 电磁感应加热是利用电磁感应原理,通过真空感应炉使得石墨试样自身内部发热,然后再将内部的热传给界面,供界面包埋反应使用. 此外,电磁感应加热存在集肤效应,当交流电通过导体时,沿导体截面的电流密度不是均匀分布的,最大电流密度出现在导体的表面层,交变电流频率越高,集肤效应越严重,即电流的透入深度越浅<sup>[14]</sup>. 由于集肤效应的存在,产生的电流都集中在石墨的表面,因此感应电流产生的热也都集中在石墨的表面. 电磁感应加热具有加热速率较快、能量利用率较高的优点,

本研究采用包埋法通过真空感应炉加热方式制备涂层,并对电磁感应加热方式得到的包埋法石墨涂层性能进行了研究.

## 1 实验部分

### 1.1 材料和仪器

#### 1.1.1 材料

试验所用材料:石墨片,山东青岛宝丰有限公司生产, D10 mm×10 mm, 体密度为 1.82 g/cm<sup>3</sup>; 硅粉,北京兴荣源科技有限公司市售,纯度≥99.9%, 粒径为 38 μm; 碳粉,天津市大茂化学试剂厂提供和市售,纯度≥99.9%, 粒径为 48 μm; MoSi<sub>2</sub> 粉,秦皇岛一诺高新材料开发有限公司生产,纯度≥99.9%, 粒径为 38 μm; SiC 粉,郑州山河研磨材料有限公司提供和市售,纯度≥99.9%, 粒径为 38 μm; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉,国药集团化学试剂,分析纯 AR, 粒径为 75~150 μm.

#### 1.1.2 仪器

仪器:ZG-0.01 型中频真空电磁感应炉,由锦州市冶金技术研究所生产;1650 °C 高温箱式炉,由洛阳纳维特炉业公司生产;PW3040-X'Pert Pro XRD 仪,荷兰 Panalytical 公司生产.

#### 1.2 涂层制备

将 D10 mm×10 mm 石墨片用 400 号砂纸打磨,然后用酒精清洗,150 °C 下烘干 6 h 待用. 将石墨片分别置于 6 个不同组成成分的包埋粉中,每种包埋粉置于一个单独的 D70 mm×120 mm 石墨坩锅中. 将 6 个同样大小的石墨坩锅放置于 ZG-0.01 型中频真空电磁感应炉内,炉内有一个通电的感应线

圈,线圈内有一层耐火材料布做的内套,内套底部铺有镁砂粉层,6 个石墨坩锅放置于镁砂粉层上面(图 1),并且 6 个石墨坩锅外壁与线圈内套之间充填镁砂粉. 每个石墨坩锅中包埋粉料分别由 MoSi<sub>2</sub> 粉、SiC 粉、C 粉、Si 粉和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉中的几种混匀组成,不同坩锅中粉料组成不同,具体粉料的化学组成列于表 1.

将装有试样的石墨坩锅装入感应炉内,抽真空至 650 Pa,再通氩气至常压以保证炉内为无氧环境. 通电,将炉温升至 2000 °C 左右(红外测温),并在此温度下保温 3 h. 加热期间每隔 20 min 抽真空至 650 Pa,然后通氩气至常压以保证炉内为无氧环境. 加热完毕后,待炉温在氩气保护下降至室温,取出石墨件即得到有涂层的石墨片.

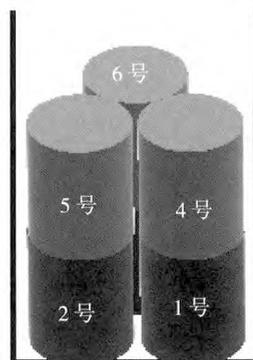


图 1 六个石墨坩锅在真空感应炉线圈内放置位置  
Fig. 1 The positions of six graphite crucibles placed in the vacuum induction furnace coil

表 1 六个包埋粉化学组成

Table 1 Chemical compositions of the six powders used in pack cementation

坩锅 编号	含量 w/%				
	MoSi <sub>2</sub>	SiC	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Si	C
1 号	50	40	10	—	—
2 号	50	20	10	20	—
3 号	—	—	10	80	10
4 号	—	—	5	85	10
5 号	50	20	10	20	—
6 号	—	—	5	85	10

#### 1.3 涂层抗氧化性能测试

将高温箱式炉温度升至 1500 °C, 分别放入有涂

层和没有涂层的石墨片试样,一定时间后从炉内取出试样并冷却至常温,然后用天平(精度为 $\pm 0.1$  mg)称重,以试样质量损失百分数 $\Delta W$ 表征试样的抗氧化性,计算公式如下.

$$\Delta W = [(W_0 - W_1) / W_0] \times 100\%. \quad (1)$$

式(1)中 $W_0$ 和 $W_1$ 分别为加热前后试样的质量.

## 2 结果及分析

### 2.1 涂层表征

图2为包埋反应后的石墨片试样照片.从图2可见:无涂层的石墨片表面是深灰色的且有少许白色斑点(图2(g)),而有涂层的石墨片(图2(a)~图2(f))表面白色斑点与无涂层的相比明显增多,而且白色斑点闪闪发亮;放在炉中下层的1~3号试样的颜色比放在上层的4~6号试样以及原始石墨片的更偏深黑色,特别是2号试样颜色比上层5号试样深,尽管两者包埋粉成分相同.这是由于下层1~3号试样的温度比上层的4~6号试样的要高一些,而

且隔绝空气效果比上层要好一些.

六个涂层试样的XRD物相分析结果如图3所示.从图3可见:1号和2号试样表面涂层都是由碳化硅组成,物相分别为碳化硅(Silicon Carbide, PDF75-1541)和莫桑石(Moissanite-8H, PDF48-708和 Moissanite-33R, PDF22-1316);3号试样表面涂层主要由碳化硅(Silicon carbide, PDF73-1749)、氧化铝(kappa-Aluminum Oxide, PDF1-1305)和少量红柱石(Andalusite, PDF83-1514)组成,4号试样表面涂层主要由碳化硅(alpha-Silicon Carbide, PDF 4-757)、莫来石(Mullite, PDF2-1160)和少量氧化硅(Quartz, PDF83-541)组成,5号试样表面涂层主要由碳化硅(Silicon Carbide, PDF 75-1541)及少量的氧化铝(theta-Unnamed mineral, PDF47-1771)和氧化硅(Silicon oxide, PDF32-993)组成,6号试样表面涂层主要由碳化硅(alpha-Silicon Carbide, PDF 4-757)、氧化铝(Corundum, PDF75-783)和氧化硅(Quartz, PDF83-541)组成.值得注意的是,有 $\text{MoSi}_2$ 加入的1号、2号和5号试样中SiC的XRD衍射峰强度都较其它试样的高.

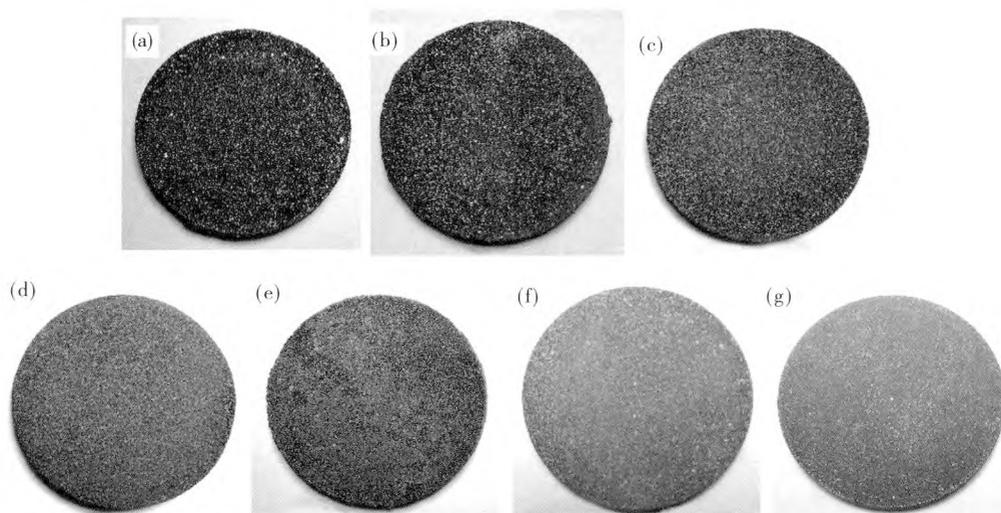


图2 粉包埋反应后的石墨片试样照片

(a)1号试样;(b)2号试样;(c)3号试样;(d)4号试样;(e)5号试样;(f)6号试样;(g)无涂层试样

Fig. 2 Photograph of graphite sheet sample after powder embedding reaction

(a)sample No. 1;(b)sample No. 2;(c) sample No. 3;(d) sample No. 4;(e)sample No. 5;(f) sample No. 6;(g)uncoated sample

### 2.2 涂层抗氧化性能

图4为六个涂层试样在 $1500^\circ\text{C}$ 空气中焙烧16 h的照片.从图4可见:1号和5号试样经16 h焙烧

后,试样变形且体积明显变小,2号试样经焙烧后变形,6号试样烧后变形较小,而3号试样烧后几乎没有变形.

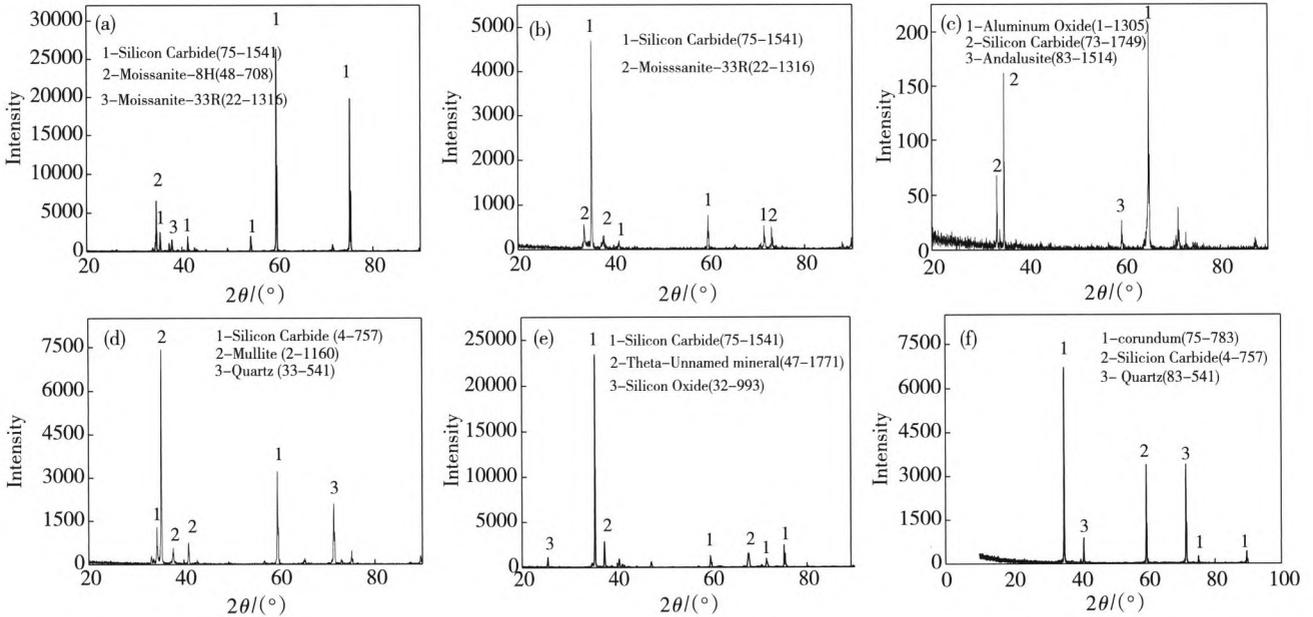


图 3 试样表面涂层的 XRD 图谱

(a)1 号试样;(b)2 号试样;(c)3 号试样;(d)4 号试样;(e)5 号试样;(f)6 号试样

Fig. 3 XRD patterns of the surface coating

(a)sample No. 1;(b)sample No. 2;(c) sample No. 3;(d) sample No. 4;(e)sample No. 5;(f) sample No. 6

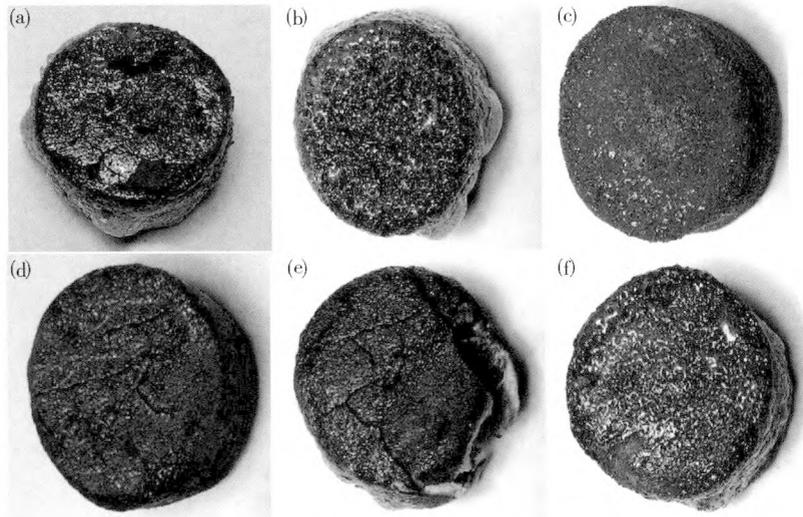


图 4 试样在 1500 °C 空气中焙烧 16 h 后照片

(a)1 号试样;(b) 2 号试样;(c) 3 号试样;(d) 4 号试样;(e) 5 号试样;(f) 6 号试样

Fig. 4 Photos of the sample was roasted in air at 1500 °C for 16 h

(a)sample No. 1;(b)sample No. 2;(c) sample No. 3;(d) sample No. 4;(e)sample No. 5;(f) sample No. 6

六个涂层试样以及无涂层的原始石墨片在 1500 °C 空气中焙烧 16 h 后质量随时间变化如图 5 所示。从图 5(a)可见:无涂层的原始石墨片在 2.5 h 后完全烧掉,1 号~6 号试样焙烧 16 h 后失重率 $\Delta W$ 分别为 69.45%, 1.97%, - 0.60%, 46.06%,

58.91%和 0.58%;1 号、4 号和 5 号试样在烧后氧化失重明显,而 2 号、3 号和 6 号试样在烧后失重不明显。进一步放大分析,从图 5(b)可见,3 号试样烧后没有氧化失重,相反略有增重,这说明 3 号试样抗高温氧化效果最好。

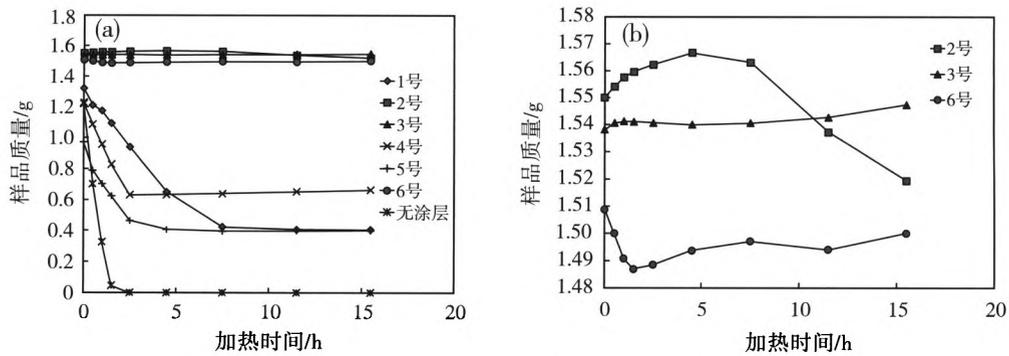


图5 在 1500 °C 空气中焙烧试样质量随焙烧时间的变化

(a) 1~6 号试样; (b) 2 号、3 号和 6 号

Fig. 5 Weight variation with roasting time during the roasting process of 1500 °C with air

(a) sample of No. 1 to No. 6; (b) sample of No. 2, No. 3 and No. 6

为确证 3 号试样抗高温氧化性的可靠性, 重制了一个 3 号试样, 重新考察了它在 1500 °C 空气中焙烧更长时间的氧化失重, 总的考察时间为 86 h.

图 6 为重制的 3 号试样在不同焙烧时刻的形

貌。从图 6 可见: 12 h 之前试样表面没有发生明显变化, 20 h 后试样的表面呈现凹凸不平并一直保持到 86 h; 随着焙烧时间的延长, 试样的颜色由深黑色向灰色转变。

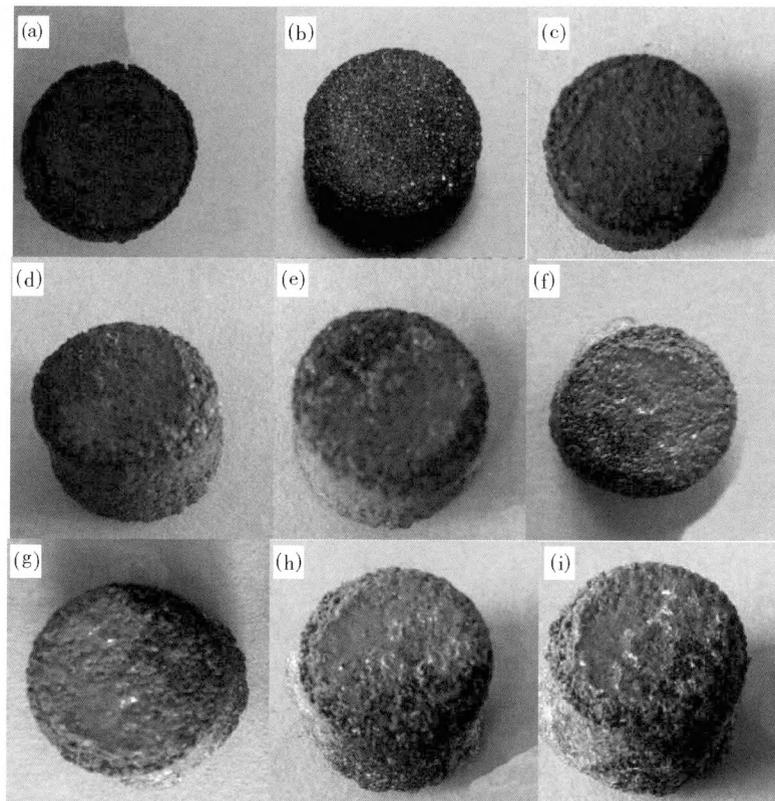


图 6 3 号试样在 1500 °C 空气中焙烧 86 h 的照片

(a) 0 h; (b) 6 h; (c) 12 h; (d) 20 h; (e) 30 h; (f) 44 h; (g) 58 h; (h) 72 h; (i) 86 h

Fig. 6 Photos of the No. 3 coating sample during the roasting process at 1500 °C with air for 86 h

图7为在1500℃空气中焙烧86h后3号试样的质量随时间变化。从图7可见,3号试样在焙烧过程中没有出现氧化失重现象,相反出现了增重,经86h焙烧后其氧化失重率 $\Delta W$ 为-5.26%。这再一次证明,3号试样有很好的抗高温(1500℃)氧化的能力。

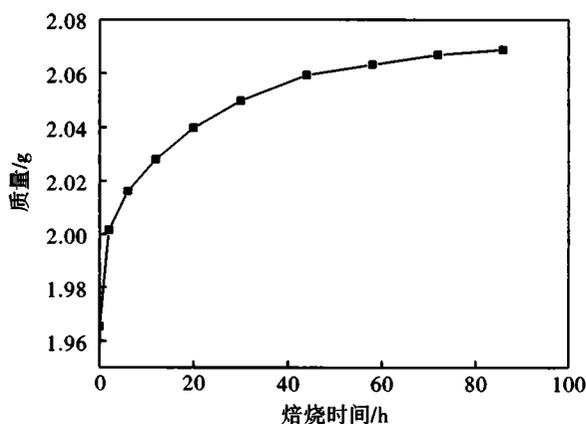


图7 在1500℃空气中焙烧86h后3号试样质量随时间的变化

Fig. 7 Mass variation of No. 3 coating sample with roasting time during the roasting process at 1500℃ with air for 86 h

图8为3号试样在1500℃空气中焙烧86h后涂层表面XRD物相分析结果。从图8可见,3号试样焙烧后的表面涂层主要由碳化硅(Silicon Carbide, PDF42-1091)、莫来石(Mullite, PDF1-613)和二氧化硅(Silicon Oxide, PDF14-260)组成。

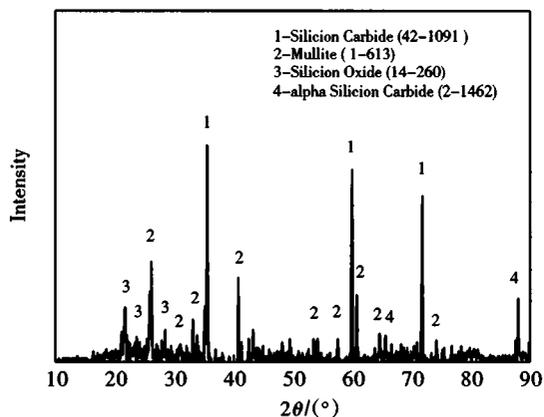


图8 3号涂层试样在1500℃空气中焙烧86h后表面的XRD图

Fig. 8 XRD patterns of No. 3 coating sample after the roasting at 1500℃ in air for 86 h

莫来石的熔点为1850℃、二氧化硅熔点在1650℃左右,当焙烧温度为1500℃时,涂层表面被近乎液体状的二氧化硅覆盖形成了致密的保护膜,有效地阻止了外界空气中的氧进入涂层内氧化石墨基体,所以86h内没有出现试样失重现象。相反地,由于1500℃时空气中的氧氧化了涂层中SiC,导致SiO<sub>2</sub>的形成,随着氧化反应的继续进行,试样的质量缓慢增加。这是由于高温氧化形成的SiO<sub>2</sub>和涂层中的氧化铝/红柱石进一步反应,形成比SiO<sub>2</sub>熔点更高的莫来石,使得SiO<sub>2</sub>在1500℃时难以挥发,导致试样增重。由于莫来石抗热震性好,使得涂层在冷热交替过程中不易开裂,从而使外界的氧难以穿过涂层氧化石墨基体。高温涂层中接近液体状的二氧化硅在试样从高温炉中拿进拿出的冷热交替过程中发生热胀冷缩,导致涂层表面出现凹凸不平的皱褶。

由于碳粉是形成SiC必不可少组分,所以包埋粉配方中没有碳粉的1号、2号和5号试样的抗氧化性能均不好。尽管4号和6号试样包埋粉配方中含有碳粉,但它们包埋粉配方中Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的含量较3号试样的低,不能形成足够量的莫来石,因而涂层的热震性不好,涂层易开裂。

### 3 结论

用真空感应炉在约2000℃下用包埋法在D10mm×10mm石墨片表面制备了涂层。研究了六种包埋粉化学成分对涂层物相组成的影响,并测试了涂层在1500℃空气中抗氧化性能。

(1)XRD分析结果表明,1号和2号试样表面涂层都是由碳化硅组成,3号试样表面涂层主要由碳化硅、氧化铝以及少量红柱石(Al<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)O)组成,4号试样表面涂层主要由碳化硅、莫来石(3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>)和少量氧化硅组成,5号试样表面涂层主要由碳化硅和少量氧化铝和氧化硅组成,6号试样表面涂层主要由碳化硅、氧化铝和氧化硅组成。

(2)无涂层的原始石墨片在在1500℃空气中焙烧2.5h后就完全被烧掉。1号~6号试样在1500℃空气中焙烧16h后失重率 $\Delta W$ 分别为69.45%, 1.97%, -0.60%, 46.06%, 58.91%和0.58%。重新制备3号样,试样在1500℃空气中焙烧86h后失重率 $\Delta W$ 为-5.26%,这进一步证明了3号试样经历长时间高温氧化不仅没有氧化失重,反而增重了。这说明,3号试样图涂层抗高温氧化效果最好。

(3)3号试样在1500℃空气中焙烧86h后对其涂层进行了XRD物相分析,结果表明焙烧后涂层表面主要由碳化硅、莫来石和二氧化硅组成。

#### 参考文献:

- [1] 尹丽文. 世界石墨资源开发利用现状[J]. 国土资源情报, 2011(6):29-32.
- [2] 沈万慈, 康飞宇, 黄正宏, 等. 石墨产业的现状与发展[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2013(2):1-3.
- [3] 高天明, 陈其慎, 于汶加, 等. 中国天然石墨未来需求与发展展望[J]. 资源科学, 2015, 37(5):1059-1067.
- [4] 吴守军. CVD SiC 涂层缺陷控制与 C/SiC 复合材料氧化行为研究[D]. 西安:西北工业大学, 2004.
- [5] 王鹏. 石墨表面耐烧蚀抗氧化复合涂层制备及性能研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2016.
- [6] 孙国栋, 李贺军, 付前刚, 等. 带有 SiC 涂层的 C/C 复合材料的氧化行为[J]. 固体火箭技术, 2010, 33(1):91-94.
- [7] 黄敏, 李克智, 李贺军, 等. 包埋工艺参数对碳/碳复合材料表面 SiC 涂层致密性的影响[J]. 机械工程材料, 2009, 33(3):5-7.
- [8] QIANG Xinfu, LI Hejun, ZHANG Yulei, et al. A modified dual-layer SiC oxidation protective coating for carbon/carbon composites prepared by one-step pack cementation [J]. Corrosion Science, 2011, 53 (1): 523-527.
- [9] 李国栋, 熊翔, 黄伯云. 温度对 CVD-TaC 涂层组成、形貌与结构的影响[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(4): 565-571.
- [10] 葛毅成, 彭可, 杨琳, 等. C/C-Cu 复合材料表面等离子喷涂钨涂层[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2010, 15(2):136-140.
- [11] 温海明, 董绍明, 丁玉生, 等. Cf/SiC 复合材料 SiC/Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 抗氧化复合涂层研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(9):1580-1583.
- [12] 黄敏, 李克智, 王宇. 料浆法制备碳/碳复合材料 Al-Si 合金抗氧化涂层[J]. 热加工工艺, 2010, 39(18): 87-89.
- [13] 颜世宇, 曹亚萍, 张智涛, 等. MoSi<sub>2</sub> 常温电泳沉积于碳/碳复合材料表面制备抗高温氧化涂层[J]. 稀有金属与硬质合金, 2018, 46(1), 27-32.
- [14] NARUSHIMA T, GOTO T, HIRAI T. High-temperature passive oxidation of chemically vapor deposited silicon carbide[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1989, 72(8):1386-1390.

## Preparation of anti-air oxidation coating at 1500 °C on the surface of graphite material by vacuum induction furnace

KONG Qingmao, SHEN Shaobo, TIAN Jinlong, ZHANG Shuai, FANG Xiaohong, HOU Quanqi

School of Metallurgical and Ecological Engineering, Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083, China

**Abstract:** The coating was prepared by pack cementation on the surface of a graphite disk with a D10mm×10 mm using a vacuum induction furnace at about 2000°C. The effects of chemical composition of six embedding powders of pack cementation with number No. 1-6 on the phases composition of the coating were studied. The oxidation resistance of the coatings in air at 1500°C was investigated. XRD analysis indicated that the surface coatings of No. 1 and No. 2 samples were composed of silicon carbide. The surface coating of No. 3 sample is mainly composed of silicon carbide, aluminum oxide and a small amount of andalusite (Al<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)O). The surface coating of No. 4 sample is mainly composed of silicon carbide, mullite (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>) and a small amount of silica. The No. 5 sample surface coating mainly consists of silicon carbide and a small amount of alumina and silica. The No. 6 sample surface coating mainly consists of silicon carbide, alumina and silica. The original graphite disk without coating were completely burned off after 2.5 h in air at 1500°C. The percentages of weight loss W(%) of samples No. 1 to No. 6 after roasting in air at 1500°C for 16 h was 69.45%, 1.97%, -0.60%, 46.06%, 58.91% and 0.58%, respectively. The sample No. 3 was re-prepared, and the percentages of weight loss W(%) was -5.26%

(下转第 279 页)

- 0.3Mg alloy [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1999, 30(5): 1341-1356. 业出版社, 2012.
- [6] 刘静安,谢水生. 铝加工缺陷与对策[M]. 北京:化学工业出版社, 2016.
- [7] 黄志新. ANSYS WORKBENCH 16.0 超级学习手册[M]. 北京:人民邮电出版社, 2016.

## Effects of alloying element Cu and rare earth La on properties of die-casting aluminum alloys

LU Liangyu, SU Yong, HU Nan

*School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China*

**Abstract:** The effect of alloying element Cu and rare earth element La on the properties of aluminum alloy die castings was studied. By adding different content of Cu and La elements in aluminum alloy die castings, the hardness, tensile strength, elongation data and fracture morphology of different samples were compared and analyzed. The results show that the mechanical properties of the aluminum alloy specimens are the best when adding 1.98% Cu and 0.32% La element, and the hardness, tensile strength and elongation are increased by 61.2%, 51.5% and 63.9%, respectively. The quality of aluminum alloy die castings has been greatly improved.

**Key words:** aluminum alloy; die casting; alloy element; rare earth; mechanical properties

---

(上接第 260 页)

after roasting in air at 1500°C for 86 h. This is further confirmed that the No. 3 sample didn't lose weight due to long-term high-temperature oxidation, but increased weight in instead. This indicated that the No. 3 sample has the best ability of anti-high temperature oxidation effect. The surface coating of No. 3 sample is mainly composed of silicon carbide, mullite and silica after roasting in air at 1500 °C for 86 h.

**Key words:** graphite material; anti-air oxidation coating at 1500 °C; weight loss due to oxidation; pack cementation; vacuum induction furnace