

扩散工艺对渗铝钢循环氧化和剥落性能的影响机理研究

Effect of Diffusion on Cyclic Oxidation and Spalling Resistance of Aluminized Steel

张 伟^{1,2,3}, 范志康¹, 徐国辉², 文九巴³

(1 西安理工大学 材料科学与工程学院, 西安 710048 ;

2 洛阳工业高等专科学校 材料系, 河南 洛阳 471003;

3 河南科技大学 材料科学与工程学院, 河南 洛阳 471003)

ZHANG Wei^{1,2,3}, FAN Zhi-kang¹, XU Guo-hui²,

WEN Jiu-ba³ (1 School of Materials Science and Engineering, Xi an University of Technology, Xi an 710048, China;

2 Department of Materials Engineering, Luoyang College of Technology, Luoyang 471003, Henan, China; 3 School of

Materials Science and Engineering, Henan University

Science & Technology, Luoyang 471003, Henan, China)

摘要: 通过不同扩散工艺实验, 研究了热浸渗铝钢的抗氧化和剥落性能及其机理。结果表明, 随扩散温度升高和时间延长, 扩散层的空洞不断增加, 次外层和过渡层之间空洞逐步聚集连接成波浪线状空洞带。在高温氧化期间, 空洞带又连接成平行于表面的线状裂纹, 其内部产生了内氧化。因此, 渗铝钢的抗循环氧化和剥落性能不仅与扩散层组织和表面的氧化速度有关, 而且与扩散层的空洞和内氧化有关。最佳的扩散工艺参数是 900 × 2h。

关键词: 内氧化; 氧化和剥落性能; 扩散工艺; 渗铝钢

中图分类号: TG171; TG113 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2005) 06-0045-05

Abstract: The cyclic oxidation, spalling resistance and mechanisms of hot dip aluminizing steel were studied by different diffusion treatment. The results show that, with the diffusion temperament rising and time prolonging, the voids of the diffusion layer continuously increase and a wavy voids zone forms between subsurface layer and transition layer due to the aggregation of voids. The wavy void zone aggregates further into a lineal crack parallel to surface and the internal oxidation occurs in it during high temperament oxidation. Therefore, the cyclic oxidation resistance of hot dip aluminizing steel is controlled both by the internal oxidation and external oxidation of diffusion layer and the formation of voids seriously influences cyclic spalling resistance. The optimum technical parameter is diffusion at 900 for 2 hours.

Key words: internal oxidation; oxidation and spalling resistance; diffusion technology; hot dip aluminizing steel

渗铝钢因其具有优良的抗氧化、耐磨损、耐腐蚀等性能, 已应用在石油、化工、冶金等工业设备上, 并显示出广阔的发展前景^[1]。为了提高渗铝钢的抗氧化和剥落性能, 许多学者认为, 钢材热浸镀铝钢后必须在 950 的高温下进行 4~6h 的高温扩散处理, 以便渗铝层与基体之间形成冶金结合并在表面形成连续的 Al₂O₃ 保护膜^[2-5]。但根据作者的前期研究, 热浸镀铝钢在高温扩散和氧化过程中, 因 Kirkendall 效应在扩散层的次外层和过渡层之间有大量空位聚集成空

洞^[6], 严重影响渗铝钢的抗氧化和剥落性能。

在有关扩散型渗铝钢的研究中, 人们多侧重于表面和扩散层的组织变化对抗腐蚀性能的影响, 并且确定的工艺参数也有较大差别^[2-6], 而渗铝钢扩散层空洞对抗氧化和剥落性能影响的研究至今报导很少。本工作研究 20 钢热浸渗铝后在不同扩散工艺下的抗循环氧化和剥落性能, 探讨扩散层空洞的影响及其机理, 确定最佳扩散工艺参数, 为开发和生产扩散型渗铝钢提供参考。

1 实验条件

基材材料为 20 钢, 试样尺寸为 50mm × 30 mm × 3 mm。浸镀用铝为纯度 99.7% (质量分数) 的工业纯铝。

实验工艺流程如下: 试样加工 除油、除锈 水洗 助镀处理 热浸镀 扩散处理 循环氧化/剥落实验 微观分析。

经预处理的试样在 740 纯铝溶液中浸镀后, 分别进行 750, 850, 900 和 2, 4, 6h 的扩散处理。

高温氧化实验在 XR-12-10 型箱式炉中进行。温度为 800 , 每次随炉冷至 400 后出炉空冷。

循环氧化/剥落实验的氧化在 XR-12-10 型箱式炉中进行。扩散处理后的试样在 600 氧化 30min 后迅速淬入 20 的蒸馏水中, 经 150 干燥后冷至室温称重, 共循环 10 次。以试样的质量减值表示其抗循环剥落性能。

采用 JSM-5610LV 型扫描电镜和 FALCON 型能谱仪对循环氧化和剥落实验前后试样进行组织观察和成分分析, 用 BD86 型 X 射线衍射仪进行相分析。

2 实验结果

2.1 循环氧化动力学

经不同工艺扩散后的氧化动力学曲线见图 1。在氧化的前 40h, 全部氧化动力学曲线都符合抛物线规律, 氧化增重由快逐渐变慢。在 40h 以后, 氧化增重迅速增加, 氧化曲线基本变为直线。并且, 扩散工艺不同, 氧化动力学曲线的变化趋势也有较大差别。对 40~200h 的氧化曲线进行拟合, 可得如表 1 所示的各直线方程, 且 $R^2 > 0.999$ 。直线方程反映了氧化动力学曲线的变化规律。由于直线的斜率可表明氧化增速的大小, 因此, 以各直线方程的斜率为纵坐标, 绘制氧化直线斜率随扩散时间和温度的变化曲线, 见图 2 和图 3。由图 2 可以看出, 在相同扩散时间条件下, 当扩散温度为 750~850 时, 随着温度的增加, 氧化直线斜率逐渐减小, 氧化速度变慢。在 850 以后, 随温度继续增加, 采用 2h 和 4h 扩散的直线斜率仍继续减小, 而采用 6h 扩散的直线斜率开始上升, 氧化速度增大。由图 3 可见, 在相同扩散温度条件下, 当扩散温度为 750 时, 在 2~6h 扩散时间内, 随时间延长, 斜率缓慢增大, 氧化加快。当扩散温度为 850 时, 在 2~4h 扩散时间内, 随时间延长, 斜率减小, 氧化速度减慢, 4h 时达到极小值, 而后随时间延长, 氧化速度又逐渐增大。当扩散温度为 900 时, 在 2~4h 扩散时间内, 随时间延长, 氧化速度增加不大, 4h 以后, 氧化速度快速增加。

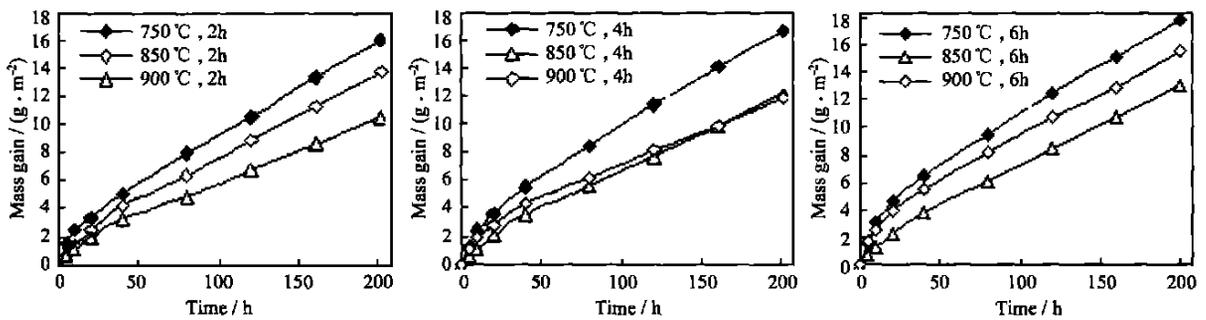


图 1 不同扩散工艺下的氧化动力学曲线

Fig. 1 Kinetics curves of the specimens oxidized at 800 °C for 200h

表 1 不同扩散温度和时间的氧化曲线拟合方程

Table 1 Fitting equations of oxidation curves at different temperature and time

Diffusion temperature/°C	Diffusion for 2h		Diffusion for 4h		Diffusion for 6h	
	Equation	R^2	Equation	R^2	Equation	R^2
750	$y = 0.0683x + 2.3995$	0.9997	$y = 0.07x + 2.8449$	0.9993	$y = 0.0713x + 3.7573$	0.9993
850	$y = 0.0598x + 1.7357$	0.9995	$y = 0.054x + 1.3124$	0.9995	$y = 0.0576x + 1.5411$	0.9995
900	$y = 0.0457x + 1.3308$	0.9996	$y = 0.0469x + 2.4662$	0.9994	$y = 0.0617x + 3.1948$	0.9994

另外, 从表 1 和图 2, 3 可知, 在所有扩散工艺条件下, 以 900 °C × 2h 的斜率最小, 抗氧化性能最好。

2.2 循环剥落曲线

图 4 是不同试样在 600 °C 下循环剥落 10 次的质量变化曲线。750 °C × 2h 扩散的试样在第一次淬水后即发生严重失重。随后, 失重虽有减少, 但仍在继续。

900 × 6h 扩散的试样在第一次淬水后也产生较大的失重, 但随循环次数的增加, 失重逐步减少。900 × 2h 扩散的试样在第一次淬水后仅产生少量失重, 随后, 随循环次数的增加, 很快开始增重, 并且增重越来越大。

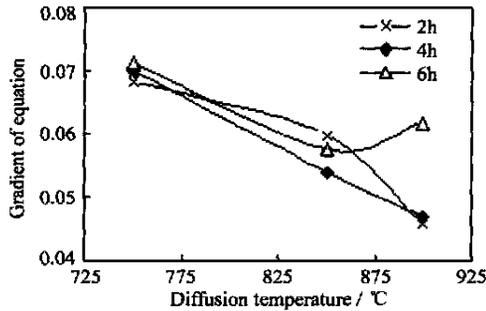


图2 直线方程斜率与扩散温度的关系

Fig. 2 Relationship between the slopes of straight-line equations and diffusion temperature

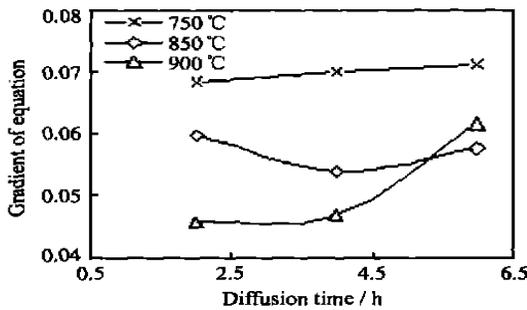


图3 直线方程斜率与扩散时间的关系

Fig. 3 Relationship between the slopes of straight-line equations and diffusion time

2.3 循环氧化和剥落前后的微观分析

用扫描电镜、能谱仪和 X 射线衍射仪对不同扩散温度下的试样进行组织观察、成分和相分析表明, 随扩散温度升高和时间延长, 表层 Al 含量逐渐降低。经扩散处理后, 扩散层均分三层。最外层的颜色较黑, 分布大量孔洞。其物相组成主要为 Fe_2Al_5 和 $FeAl_2$ 。在最外层下面, 有一个由黑逐渐变灰的次外层, 其物相组成为 $FeAl_2$ 和 $FeAl$ 。在次外层和基体之间是颜色较浅的过渡层, 其物相组成为 α 固溶体和超点阵的有序 β (Fe_3Al)。过渡层和基体毗连不平齐, 呈波浪状。在次外层和过渡层之间, 有大量空洞聚集成波浪线状排列, 并随扩散温度升高和时间延长, 空洞越来越多。经 900 × 6h 扩散后, 空洞逐渐在次外层和过渡层之间聚集连接成平行于表面的波浪线状空洞带 (见图 5), 经 800 × 200h 循环氧化后, 波浪线状空洞带又连接成线状裂纹带并贯穿于次外层和过渡层之间 (见图

6a)。并且渗层产生了垂直于表面的裂纹。该试样在钢锯切割时, 渗层沿孔洞聚集连接成的线状裂纹带产生严重剥落, EDS 分析表明, 渗层剥落后的试样表面成分 (原子分数) 为: 30.86% Fe, 36.48% Al, 25.87% O, 6.79% C。说明高温下线状裂纹内产生了内氧化。图 6b 是渗层剥落后试样表面的氧化膜形貌。

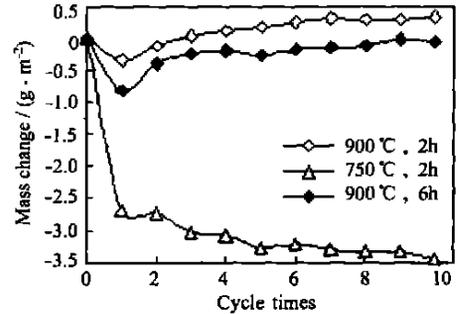


图4 经 600 氧化在蒸馏水中淬冷后的质量变化
Fig. 4 Mass change of the specimens oxidized at 600 and quenched in distilled water

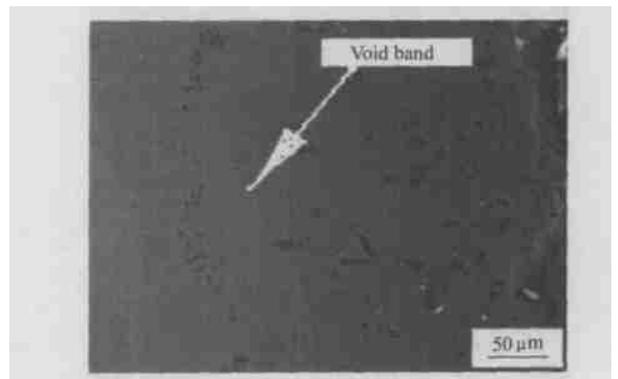


图5 900 × 6h 扩散后的断面组织形貌

Fig. 5 SEM micrograph showing the microstructures of the diffusion layers diffused at 900 °C for 6h

采用 750 × 2h, 900 × 2h, 900 × 6h 扩散后经 10 次循环剥落后试样的渗层横截面 SEM 观察表明, 经 750 × 2h 扩散的试样表面产生严重剥落, 并有未穿透渗层的粗大裂纹; 经 900 × 6h 扩散的试样表面剥落较少, 但粗大裂纹穿透渗层, 而经 900 × 2h 扩散的试样表面剥落很少, 未见有裂纹产生。

各扩散工艺下试样表面氧化物的 XRD 分析表明, 随扩散温度升高和时间延长, Al_2O_3 的衍射峰值增加。

3 分析与讨论

3.1 扩散层空洞对内氧化的影响

在循环氧化的前 40h, 因扩散处理后试样表面形

成的氧化膜较薄, Al 或 O 穿过它很容易, 故氧化速度较快^[7]。随氧化时间延长, Al_2O_3 膜的厚度不断增加, Al 或 O 在 Al_2O_3 膜中的扩散速度开始下降, 氧化速度逐渐降低, 使氧化动力学曲线呈现抛物线规律 (见图 1)。此时, 热扩散过程成为氧化反应的速度控制步骤。在氧化 40h 后, 虽扩散层表面的氧化膜足以减缓 Al 或 O 在其中的相互扩散, 但因冷却过程中受到热应力反复作用, 氧化膜和扩散层产生了裂纹, 破坏了表面氧化膜的完整性和连续性, 并使 O 通过该裂纹进入扩散过程中形成的随循环氧化时间增加的空洞 (空洞带) 中, 扩散层产生了内氧化 (见图 6b), 使氧化动力学曲线呈现直线规律 (见图 1)。

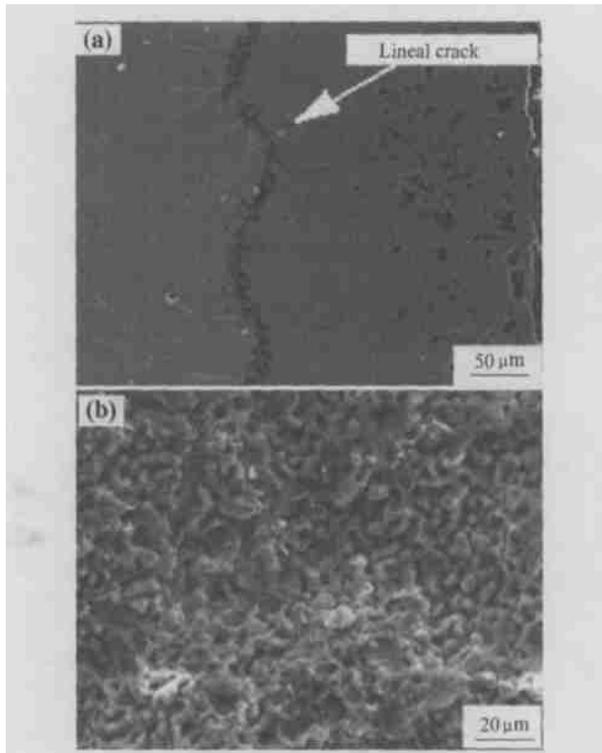


图 6 800 °C × 200h 氧化后扩散层裂纹带和内氧化膜

(a) 扩散层裂纹带; (b) 内氧化膜

Fig. 6 Crack zone and internal oxidation film of the diffusion layers oxidized at 800 °C for 200h

(a) crack zone; (b) internal oxidation film

3.2 扩散工艺对循环氧化性能的影响

当扩散工艺为 750 °C × (2~6) h 时, 一方面由于扩散温度低, 扩散层表面形成的 Al_2O_3 氧化膜极薄, 在以后的氧化中 Fe, Al 和 O 穿过极薄的 Al_2O_3 氧化膜很容易, 因而抗氧化性能差^[7]。另一方面由于扩散温度仅比热浸镀温度略高, 高温氧化期间极易开裂的 Fe_2Al_5 是表面层的主要相^[6], 因此, 抗氧化性能差, 氧化失重严重, 见图 2 和图 3。当扩散工艺为 850 °C × (2~4) h, 因扩散温度较高, 随扩散时间延长, 扩散

层 Al 含量逐步降低, 高温氧化期间极易开裂的 Fe_2Al_5 相减少。而且表面形成了较厚 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 氧化膜, 使渗铝钢的抗氧化性能随扩散时间的延长而提高。当扩散时间超过 4h 后, 由于扩散温度较高, 时间长, 扩散层的最外层以及次外层和过渡层之间的空洞不断增多, 在高温下扩散层内氧化加快, 使氧化速度开始增加, 抗氧化能力下降。当扩散工艺为 900 °C × 2h, 由于扩散温度高, 扩散层表面已形成较厚而致密的 Al_2O_3 氧化膜。在循环氧化期间晶格能大、热稳定性好的 Al_2O_3 氧化膜阻止了 O 通过 Al_2O_3 膜的向内迁移和 Fe 的向外扩散, 使氧化速度降低, 抗氧化性能提高。当扩散时间进一步延长后, 虽 Al_2O_3 保护膜厚度增加, 但因扩散温度高, 时间长, 次外层和过渡层之间形成的空洞越来越多, 高温下内氧化加剧 (图 5 和图 6), 使抗氧化能力开始下降。

3.3 扩散工艺对循环剥落性能的影响

热浸镀铝钢经扩散退火后, 由于扩散层组织和微观缺陷的多少不同, 抗循环剥落性能也有较大差别 (见图 4)。当扩散工艺为 750 °C × 2h 时, 脆性的 Fe_2Al_5 是最外层的主要相。当首次加热后在蒸馏水中淬冷时, 扩散层在热应力作用下产生了大量裂纹并发生了大面积的剥落和开裂, 失重严重。在以后的循环剥落中, 虽然首次淬水后扩散层产生了大量裂纹, 使高温下氧化加快, 但由于在随后的淬水冷却时, 在热应力作用下裂纹进一步增加, 且先前产生的裂纹又促进了扩散层的剥落和开裂, 使剥落失重量仍大于高温下的氧化增量, 因此, 循环剥落曲线仍在下降。此时, 由于表层 Al 含量高, 内层 Al 含量逐渐降低, 而 Al 含量越低, 扩散层的塑性越好, 裂纹一旦扩展到内层, 即可通过塑性变形释放应力, 因此, 裂纹未穿透渗层。当扩散工艺为 900 °C × 6h, 扩散层 Al 含量低, 浓度梯度小, 脆性小, 首次淬水冷却时在热应力作用下表面剥落失重较小。但因扩散层聚集的空洞多, 也产生了扩散层的开裂。在以后的循环剥落中, 由于原扩散温度高, 时间长, 在次外层和过渡层之间已形成了线状空洞带 (见图 5), 且首次淬水后扩散层也有大量裂纹存在, 两者共同作用使高温下产生了内氧化。但由于空洞或空洞带的形成又加速了扩散层的开裂和剥落, 使剥落失重量仍大于高温下的氧化增量。随循环剥落次数的增加, 扩散层内氧化增大, 因此, 循环剥落曲线呈上升趋势。此时, 由于扩散最外层的空洞多, 次外层和过渡层之间已形成了线状空洞带, 表面易开裂, 并且当裂纹扩展到内层时易于和线状空洞带相交而延伸, 因此, 粗大裂纹穿透渗层。当扩散工艺为 900 °C × 2h 时, 扩散层 Al 含量、浓度梯度和韧性适中, 且在扩散过程中表层形成的空洞少, 在次外层和过渡层之间也未形成线状空洞带, 因此, 第一次淬水时仅产

生少量氧化膜剥落,失重最少。而且也因后期剥落失重量小于因淬水时氧化膜剥落引起的高温下的氧化增量,后期循环剥落曲线呈上升趋势。因而具有最佳的抗剥落性能。

4 结论

(1) 随扩散温度升高和时间延长,扩散层孔洞不断增加,次外层和过渡层之间孔洞逐步聚集连接成波浪线状孔洞带,使扩散层在高温下产生了内氧化。

(2) 当扩散工艺为 $900 \times 6\text{h}$ 时,经 $800 \times 200\text{h}$ 的高温氧化后,次外层和过渡层之间的波浪线状孔洞带聚集连接成了线状裂纹。

(3) 渗铝钢的抗循环氧化和剥落性能不仅与扩散层组织和表面的氧化速度有关,而且与扩散层的空洞和内氧化有关。

(4) 在 $900 \times 2\text{h}$ 的扩散工艺下,渗铝钢具有最佳的抗循环氧化和剥落性能,是最佳的扩散工艺参数。

参考文献

- [1] 郑毅然,高文禄.热浸镀铝钢材的应用与发展[J].腐蚀科学与防护技术,1999,11(3):179-184.
- [2] 李国喜,郑毅然,昌霞.热浸镀铝钢扩散工艺参数的确定[J].中国腐蚀与防护学报,2002,22(2):121-123.
- [3] ASTM A 676-72 (reapproved 1980), Standard specification for hot-dipped aluminum coatings on ferrous articles [S].
- [4] JISH 8642-1995, Hot dip aluminized coatings on ferrous products [S].
- [5] XIA Yuan, YU Sheng-xue, YA O Mei, et al. Effect of diffusion on coating microstructure and oxidation resistance of aluminizing steel [J]. Trans Nonferrous Met Soc, 2001, 11(6): 817-821.
- [6] 武汉材料保护研究所.钢铁化学热处理金相图谱[M].北京:机械工业出版社,1980.
- [7] BIRKS N. Introduction to high temperature oxidation of metals [M]. London: Edward Arnold Publishers Ltd, 1983.

基金项目:河南省重点攻关项目(0423023500);河南省高校杰出人才创新工程项目(2001KYCX009);洛阳市科技计划项目(040221)

收稿日期:2004-12-21;修订日期:2005-03-28

作者简介:张伟(1957-),男,高级工程师,博士研究生,现主要从事材料的腐蚀与防护研究工作,联系地址:河南省洛阳市联盟路市委党校5号家属楼中门602室(471003)。

* * * * *

(上接第23页)

(3) 随理论硬质相 TiC 含量的增加,钢结硬质合金的孔隙度增加,密度降低, TiC 颗粒长大。C/Ti 原子比为 0.9 的比 C/Ti 原子比为 1.0 的钢结硬质合金密度更高,原位反应合成的 TiC 颗粒的尺寸更小、数

量更多,而且分布更均匀。

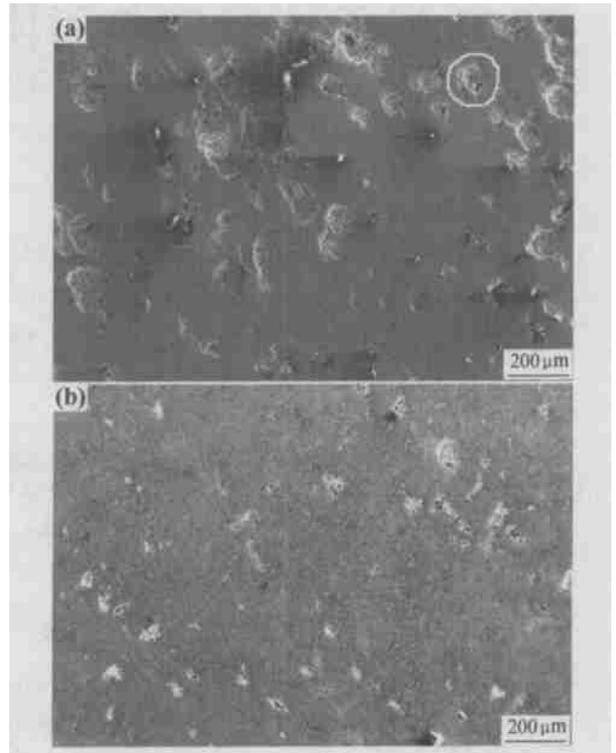


图6 TiC/Cr18Ni8 钢结硬质合金 C/Ti 原子比不同的二次电子相
Fig. 6 Secondary electron images of samples with different C/Ti atom ratios
(a) C/Ti= 1.0; (b) C/Ti= 0.9

参考文献

- [1] 株洲硬质合金厂. 钢结硬质合金[M]. 北京:冶金工业出版社,1982. 5-7.
- [2] 李沐山. 国外钢结硬质合金新进展[J]. 硬质合金,1994,11(2):105-114.
- [3] CAPALDI M J. Reaction synthesis of TiC and Fe-TiC composites [J]. ISIJ International, 1997, 37(2): 188-193.
- [4] 夏斌华,郭幸华,邹序枚. SHS 法合成 TiC 碳原子饱和度的影响因素研究[J]. 硬质合金,1996,13(4):207-212.
- [5] 严有为,威伯康,林汉同,等. 化学成分对 TiC/Fe 复合材料组织和性能的影响[J]. 中国有色金属学报,1999,9(2):225-230.
- [6] 刘长松. 火焰喷涂合成 TiC-Fe 涂层的热力学分析[J]. 金属学报,2000,36(1):62-66.
- [7] 严有为. 原位颗粒增强铁基复合材料的制备新技术——反应铸造法[J]. 现代铸铁,1998,(2):50-54.
- [8] 邹正光,付正义,袁润章. 原料组份粒度对 TiC-Fe 体系自蔓延高温合成的影响[J]. 无机材料学报,1998,13(2):207.

收稿日期:2004-12-20;修订日期:2005-03-30

作者简介:宋桂香(1974-),女,硕士研究生,主要研究方向为钢结硬质合金材料,联系地址:北京科技大学材料学院先进连接技术实验室(100083)。