

热浸镀铝钢 Al_2O_3 / 渗铝层界面空洞生长动力学研究

Growth Kinetics of Voids Along Interface Between Al_2O_3 and Aluminized Layer of Aluminized Steel

张 伟

(洛阳工业高等专科学校 材料系, 河南 洛阳 471022)

ZHANG Wei

(1 Department of Materials Engineering, Luoyang College of Technology, Luoyang 471022, Henan, China)

摘要: 通过高温氧化实验和 SEM, XRD 分析, 研究了热浸镀铝钢在 1000℃ 氧化期间 Al_2O_3 / 渗铝层界面空洞的生长过程, 分析了界面空洞的生长机理。结果表明, 界面空洞的生长受氧化过程制约, 生长速度与渗铝层表面的氧化速度存在一定的对应关系, 生长动力学遵循近似的抛物线规律; 随氧化时间延长, 单位面积上的空洞数量先快速增加而后逐渐减少。

关键词: 空洞; 界面; Al_2O_3 ; 氧化; 热浸镀铝钢

中图分类号: TG171; TG113 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2007)05-0036-03

Abstract: The growth process of voids along the interface between Al_2O_3 and aluminized layer during oxidation at 1000 °C was investigated by high temperature oxidation test and scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometer (XRD). The growth mechanism of interfacial voids was also discussed. The results showed that the growth of interfacial voids was controlled by oxidation process and there were corresponding relations between growth rate of the voids and oxidation rate of the surface for aluminized layer. The growth kinetics of interfacial voids accorded with a parabola growth rule and number of voids in unit area first increased quickly and then declined gradually with oxidation time.

Key words: void; interface; Al_2O_3 ; oxidation; aluminized steel

热浸镀铝钢因具有较好的抗氧化和耐腐蚀性能已逐步应用于石化、机械、冶金、建筑等许多领域^[1]。但由于它在高温下使用时, Al_2O_3 / 渗铝层界面形成空洞^[2], 不仅使渗铝层变得疏松, 而且严重影响渗铝层的抗氧化和耐蚀性能^[3,4]。但到目前为止, 对热浸镀铝钢 Al_2O_3 / 渗铝层界面空洞形成和生长规律的研究报导较少。由于钢材热浸镀铝后的渗铝层是由纯铝层和合金层组成^[5,6], 而高温下渗铝层的铝与基体中的铁要相互扩散, 使试样表面铝浓度不断变化, 因此, Al_2O_3 / 渗铝层界面空洞的生长必然有其特殊性。本工作通过高温氧化实验和测定空洞尺寸随氧化时间的变化, 研究热浸镀铝钢 Al_2O_3 / 渗铝层界面空洞形成规律和机理, 为提高热浸镀铝钢的抗氧化和剥落性能建立理论基础。

1 实验方法

基体材料为 20 钢, 试样尺寸为 50mm × 30mm ×

3mm。浸镀用铝为 A00 工业纯铝。

经预处理的试样在 740℃ 工业纯铝熔液中浸镀 3min 后提出, 空冷至室温。其中一个镀铝试样在表面纯铝层磨去后于 1000℃ 的空气炉中进行高温氧化实验, 以对比表面纯铝层对 Al_2O_3 / 渗铝层界面空洞形核和生长的影响。其他大部分试样直接进行高温氧化实验。每次氧化试样都随炉冷却至室温。

用扫描电镜 (SEM) 进行组织观察和空洞测量。在试样渗铝层的 Al_2O_3 / 渗铝层附近界面上随机地获取 SEM 照片, 在能分辨空洞的前提下, SEM 放大倍数通常是 1000 倍。对那些正在聚合中但仍能单独分辨的空洞, 仍把它们分别计算为单个空洞。用 X 射线衍射仪鉴定氧化膜的相组成。

2 实验结果和分析

2.1 氧化动力学

图 1 是试样质量增加与氧化时间的关系曲线。可

以看出,动力学曲线基本符合抛物线规律。在开始的2h 氧化速率较大,随后氧化速率逐渐减小。两阶段的速率常数分别为 1.6×10^{-10} , $4.1 \times 10^{-11} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ 。XRD 分析表明,在氧化早期表面有微量的 θ -Al₂O₃和 α -Al₂O₃产生,但氧化2h 后 α -Al₂O₃ 氧化膜占主导,见图2。

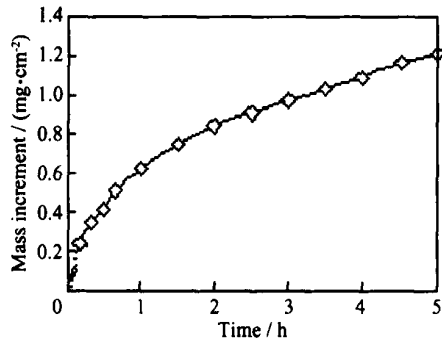


图1 热浸镀铝钢 1000℃氧化动力学曲线
Fig.1 Kinetics curve of the specimens oxidized at 1000℃

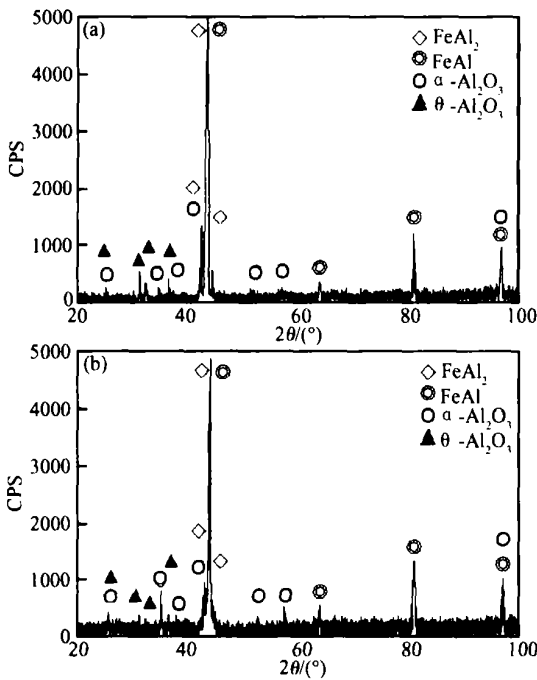


图2 热浸镀铝试样在 1000℃氧化后表面的 X 射线衍射图
(a) 1000℃氧化 1h; (b) 1000℃氧化 2h
Fig.2 XRD patterns of the surface of the hot dip aluminized specimen oxidized at 1000℃
(a) oxidized at 1000℃ for 1h; (b) oxidized at 1000℃ for 2h

2.2 Al₂O₃/ 渗铝层界面空洞形貌

图3 是 1000℃氧化 2h 后试样横截面的 SEM 形貌。可以看出,渗铝层空洞的分布可分为两部分。第一部分处于渗铝层的外表面附近,即 Al₂O₃/ 渗铝层界面附近,空洞多而分散。此处空洞属于本工作的研究

对象。第二部分处于渗铝层与基体之间,空洞平行于渗铝层表面呈直线排列,形成空洞带。此处空洞的形核和生长规律作者将另文研究。

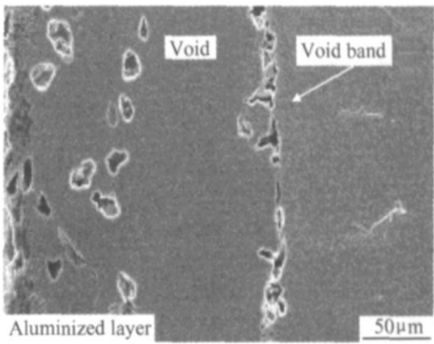


图3 1000℃氧化 2h 后试样横截面的 SEM 形貌
Fig.3 SEM micrographs of the cross-section of the specimen oxidized at 1000℃ for 2h

为研究热浸镀铝后试样表面的纯铝层对界面空洞生长的影响,将热浸镀铝后试样表面的纯铝层完全磨去进行了高温氧化实验。图4 是 1000℃氧化 2h 后试样横截面的 SEM 形貌。可以看出,与图3 相比,热浸镀铝钢的纯铝层被完全磨去后,Al₂O₃/ 渗铝层界面和渗铝层与基体之间的空洞都少而小。这表明,界面空洞的形核和生长与热浸镀铝后试样表面的纯铝层有关。

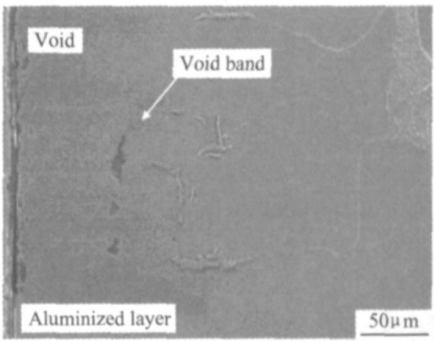


图4 磨去纯铝层试样氧化 2h 后试样横截面 SEM 形貌
Fig.4 SEM Morphology of the cross-section of specimens oxidized at 1000℃ for 2h after wearing down pure aluminum layers of hot dip aluminized steel

2.3 界面空洞平均直径随氧化时间的变化

用砂纸将不同氧化时间的渗铝试样沿平行于渗铝层磨去 30μm 制成金相试样,用 SEM 测定距表面 30μm 的平面上空洞平均直径随氧化时间的变化。先测出同一视场中每个空洞最长边和最短边的长度,取其平均值作为单个空洞的直径,然后再计算出每个单个空洞直径之和的平均值。综合测量的空洞数据绘成图5。可以看出,空洞平均直径随时间的增长遵循近似的抛物线规律。开始时生长极快,氧化2h 后进入稳

定生长阶段,其速度下降 3~4 倍。此规律与氧化膜质量增加规律相吻合,后者的起始速率也比 2h 后的稳态速率高。XRD 和显微分析表明,稳定生长阶段相应于在渗铝层表面已形成了完整的氧化膜层。

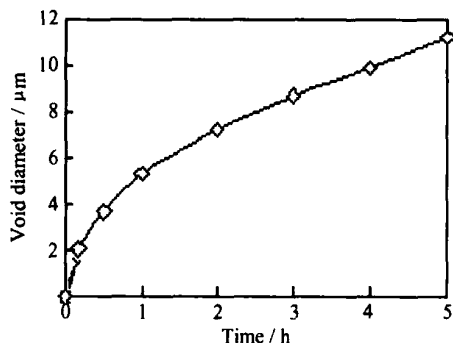


图 5 空洞平均直径与氧化时间的关系

Fig. 5 Average diameter of voids vs oxidation time

2.4 单位面积上空洞数量与氧化时间的关系

图 6 给出单位面积上空洞数量与氧化时间的关系。对不同氧化时间的试样,用 SEM 测量离表面 $30\mu\text{m}$ 平面上的空洞数量,与所测平面的总面积作比较。每个试样上空洞分布完全随机,因此数据点有较大的分散性。可以看出,在氧化初期,空洞形核较快,以后逐渐减慢,经长期氧化后最终降低。单位面积上空洞数量的减少部分地源于相邻空洞的聚合,部分地源于热浸镀铝后试样表面纯铝层随氧化时间的逐渐减薄。

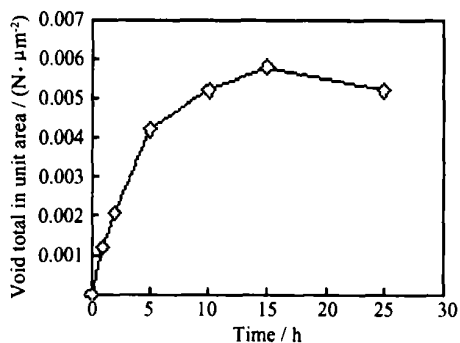


图 6 单位面积上空洞数量与氧化时间的关系

Fig. 6 Number of voids in unit area vs oxidation time

3 讨论

高温下,金属材料表面的金属原子向外扩散,阳离子空位则以相反的方向向内迁移。空位通过扩散在 Al_2O_3 /基体界面附近聚集形成空洞^[7]。因此,界面空洞的生长速度与金属离子的向外扩散速度有关。

已有研究表明,高温下,亚稳态氧化物(如 θ -

Al_2O_3 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) 的生长主要依赖于铝的向外扩散,而 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 则主要依赖于氧的向内传输^[8]。也就是说,完整的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 保护膜的形成意味着氧化膜的生长机制将发生逆转,即由以阳离子扩散为主的生长转变为氧的向内传输为主的生长,从而可减少空位的形成和聚集。在本实验条件下,氧化初期,试样表面形成了 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 保护膜。此时,氧化膜的生长同时依赖于铝的向外扩散和氧的向内传输,因此,空洞生长速度较快。当氧化 2h 后,形成了完整的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 保护膜。它就制约氧化膜的传输过程,使氧化膜的生长只能依赖于氧向内扩散。因此,氧化 2h 后,空洞生长速度下降,进入稳定生长阶段(图 5)。

根据文献[9],对 Fe-Al 合金来说,界面附近空洞的形成数量(形成能力)随 Al 含量的减少而减少。因此,当纯铝层完全磨去后,界面空洞的尺寸和数量减少。

在整个氧化期间,随氧化时间的延长,界面空洞不断形核和生长,数量不断增多,空洞聚合的机会增加。当氧化 15h 时,由于热浸镀铝后的纯铝层消耗殆尽(铝向基体和向表面扩散),新形成的空洞数量减少,而原有空洞大量聚合,因此,单位面积上的空洞数量开始减少。

4 结论

(1) 热浸镀铝钢 Al_2O_3 /渗铝层界面空洞的生长受氧化过程所制约。空洞的生长速度与氧化速度存在一定的对应关系。

(2) 界面空洞的生长遵循近似的抛物线规律,开始时生长较快,随后逐渐减慢。

(3) 随氧化时间延长,界面空洞数量先快速增加而后逐渐减少。

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] 陈军.热浸镀铝件高温抗氧化性能的研究[J].金属热处理,1999,(2):16-19.
- [3] 陈军.稀土元素对热浸镀铝件抗氧化性能的影响[J].材料科学与工艺,1999,7(1):72-79.
- [4] 张伟,文九巴,龙永强.等.渗铝钢扩散层空洞对循环氧化和剥落性能的影响[J].材料热处理学报,2004,25(6):96-100.
- [5] LI Y-jiang, ZOU Zheng-da, WU Hui-qing. Characteristics of phase constitution in the Fe-Al alloy layer of calorized steel pipe [J]. J of Materials Science, 1995, 30(1): 26-31.
- [6] 夏原,姚枚,李铁藩.Q235钢热浸铝初期镀层组织结构的变化

(下转第 42 页)

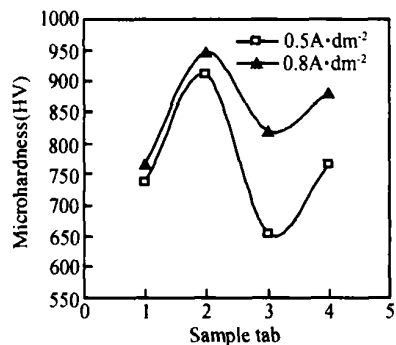


图 5 阴极电流密度对镀层硬度的影响

Fig. 5 Effects of the voltaic consistency on the hardness of the coatings

加, 阴极过电位会增高, 电沉积过程中的电场力相应增强, 则阴极对吸附少量正离子的 SiC 颗粒的静电吸附力随之增强。而阴极电流密度提高也同时加快了基质金属镍的沉积速度, 基质金属对 SiC 颗粒的包裹能力增强, SiC 颗粒随同基质金属不断沉积且共沉积速度增大, 从而有利于镀层中 SiC 颗粒含量增加, 最终促进镀层硬度的提高。研究表明^[11-13]: 当电流密度过大时, 颗粒向镀层传输并且沉积在镀层中的速率逐渐落后于金属沉积速度, 而且氢的析出对颗粒和金属共沉积产生负面作用。因此, 为了获得良好的复合镀层, 要严格控制阴极电流密度。

3 结论

(1) 在相同浓度条件下, SiC 粒度较小的镀层表面平整、细密, SiC 颗粒分布较为均匀; 而 SiC 粒度较大的镀层表面较粗糙, SiC 颗粒分布不均匀, 部分 SiC 颗粒没有被基质金属完全包裹住。

(2) 在相同粒度条件下, SiC 浓度增加, 镀层中的 SiC 颗粒含量随之增加。在一定范围内, 浓度越大, 其镀层的质量越好。

(3) 在一定的 SiC 浓度范围内, 镀层硬度随着 SiC 粒度的增加而有所降低。

(4) 含有 SiC 颗粒的镀层硬度高于空镀层的硬度, 并且镀层硬度随着 SiC 浓度的增加而增加。

(5) 在其他工艺条件相同的情况下, 随着阴极电流密度的增加, 镀层硬度增加。

参考文献

- [1] 徐滨士, 朱绍华. 表面工程的理论与技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 1999.
- [2] 徐龙堂, 徐滨士. 电刷镀镍/镍包纳米 Al₂O₃ 颗粒复合镀层微动磨损性能研究[J]. 摩擦学报, 2001, 1(1): 24-27.

- [3] 严祥成, 刘磊. 电沉积耐磨复合镀层的研究与进展[J]. 电镀与环保, 2004, 3(24): 5-9.
- [4] 彭元芳, 曾振欧. 电沉积纳米复合镀层的研究现状[J]. 电镀与涂饰, 2002, 21(6): 17-21.
- [5] MULLER H. Al₂O₃ nanoparticle distribution in plated nickel composite films[J]. Nanostructured Materials, 2003, 10(8): 1285-1292.
- [6] JEONG D H, PALUMBO G. The effect of grain size on the wear properties of electrodeposited nanocrystalline nickel coatings[J]. Scripta Mater, 2001, 44: 493-496.
- [7] 谢华, 钱匡武. N+P-金刚石三元化学复合镀工艺及沉积机理[J]. 材料保护, 2002, 35(9): 22-24.
- [8] 蒋斌, 徐滨士. n-Al₂O₃-Ni 复合镀层的组织与滑动磨损性能研究[J]. 材料工程, 2002, (9): 33-36.
- [9] CHEN X H, DENG F M. Carbon Nanotubes-Ni Composite Coating with High wearability[C]. Beijing: 3rd International Symposium on Tribology-Fatigue, 2001.
- [10] 李卫东, 胡进. 有关复合电沉积机理研究[J]. 武汉大学学报, 2000, 6(12): 695-700.
- [11] CHANG Yu-chi, CHANG Ying-yin. Process aspects of the electrolytic codeposition of molybdenum disulfide with nickel[J]. Electrochimica Acta, 2001, 43(3): 315-324.
- [12] KIM S K, YOO H J. Formation of bilayer N+SiC composite coatings by electrodeposition[J]. Surf Coat Technol, 2000, 108: 564-569.
- [13] SAUTER F K. Electrodeposition of dispersion hardened nickel-Al₂O₃ alloys[J]. J Electrochem Soc, 1998, 110: 557-561.

收稿日期: 2006-08-03; 修订日期: 2007-02-21

作者简介: 毕晓勤(1967-), 女, 博士, 副教授, 主要从事材料表面改性技术及其应用的研究和金属基复合材料、超硬材料烧结制品以及电镀制品等的工艺、组织、性能的研究, 联系地址: 河南省郑州市中原路 195 号河南工业大学材料科学与工程学院(450007)。

(上接第 38 页)

- [J]. 金属热处理学报, 1998, 19(2): 34-38.
- [7] 朱日彰, 何业东, 其慧滨. 高温腐蚀及耐高温腐蚀材料[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1995. 119-125.
- [8] REDDY K P R, SMIALEK J L, COOPER A R. ¹⁸O tracer studies of Al₂O₃ scale formation on NiCrAl alloys[J]. Oxid Met, 1982, 17: 429-436.
- [9] JAMES L S, JOSEPH D, DARRELL J G. Oxidation behavior of FeAl+Hf, Zr, B[J]. Oxid Met, 1990, 34: 259-266.

基金项目: 河南省重点攻关项目(0423023500); 河南省自然科学基金项目(0511021600); 洛阳市科技计划项目(040221)

收稿日期: 2006-10-26; 修订日期: 2007-03-18

作者简介: 张伟(1957-), 男, 高级工程师, 博士, 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)。