

热浸镀镧铝钢的高温耐热行为研究

Heat Resistance Behavior of Hot Dip Aluminized Steel with Rare Earths

张 伟, 陈冬梅

(洛阳理工学院, 河南 洛阳 471023)

ZHANG Wei, CHEN Dong-mei

(Luoyang Institute of Science and Technology, Luoyang 471023, Henan, China)

摘要: 在 20 碳钢上分别制备了热浸镀纯铝和镧铝涂层。经过 $900^{\circ}\text{C} \times 6\text{h}$ 的扩散处理后, 研究了涂层的抗氧化性能和组织形貌变化。结果表明: 热浸镀镧铝试样表面的纯铝层厚度比热浸镀纯铝试样减少 25% ~ 35%; 经扩散处理后, 在 800°C 氧化的前 40h, 热浸镀纯铝试样氧化动力学曲线符合抛物线规律, 40h 后, 氧化动力学曲线呈直线。在整个氧化期间, 热浸镀镧铝试样的氧化动力学曲线都符合抛物线规律, 且抗高温剥落性能同样优于热浸镀纯铝试样。组织形貌分析表明, 镧抑制了扩散和高温氧化过程中扩散层/基体界面孔洞的形成和聚集, 阻止了扩散层的内氧化。分析了镧对镀铝钢高温耐热行为的影响机理。

关键词: 热浸镀铝; 扩散处理; 氧化动力学; 镧

中图分类号: TG171 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4381(2008)07-0051-04

Abstract: The pure aluminized coating and La-aluminized coating on 20 carbons steel was prepared by hot dip aluminizing method, respectively. The oxidation resistances and microstructures of the coatings were investigated after diffusion treatment at 900°C for 6h. The results show that, the thickness of the surface coating of the hot dip La-aluminized specimens decrease by about 25%~35% than that of the hot dip pure aluminized specimens. After diffusion treatment, the oxidation kinetics curve of pure aluminized coating accords with a parabola growth rule before 40h and then presents a linear growth rule with a higher oxidation rate after 40h. The oxidation kinetic curve of La-aluminized coating obeys a parabola growth rule during the whole oxidation and its mass increase is less than that of pure aluminized coating. La addition can restrain the formation and aggregation of voids and subsequently improve the resistances to oxidation and spalling. The mechanism of the La effect on the heat resistance behavior of hot dip aluminized steel is also discussed.

Key words: hot dip aluminizing; diffusion treatment; oxidation kinetics; La

热浸镀铝钢在氧化介质和腐蚀介质中具有良好的耐热性、耐蚀性和耐磨损性, 已逐步应用于石油化工、冶金、电力、机械、航空等许多领域^[1-3]。但因镀铝钢扩散层/基体界面易生产孔洞^[4], 扩散层易剥落, 严重影响镀铝钢的高温耐热性能^[5]。已有研究表明, 添加稀土热浸镀铝可提高镀铝钢的高温耐热性能^[6-8], 而机理至今仍不十分清楚。本工作通过循环氧化和剥落性能实验, 研究稀土镧对镀铝钢高温耐热性能的影响, 探讨其影响机理。

1 实验条件

基体材料为 20 钢, 试样尺寸为 $50\text{mm} \times 30\text{mm} \times 3\text{mm}$ 。浸镀液分别为 A₀₀ 工业纯铝和稀土镧含量为 0.3% (质量分数, 下同) 的稀土铝合金。

热浸镀铝工艺流程如下: 除油 → 清洗 → 除锈 → 清洗 → 助镀处理 → 干燥 → 热浸镀铝。

试样经 $740^{\circ}\text{C} \times 3\text{min}$ 热浸镀铝后, 大部分试样进行 $900^{\circ}\text{C} \times 6\text{h}$ 的扩散处理并随炉冷却。少部分试样在热浸镀铝的纯铝层(表面层)完全磨去后进行相同的扩散处理, 以观察热浸镀铝后试样纯铝层对扩散层组织形貌的影响。

经扩散处理的试样在 800°C 的箱式空气炉中进行高温氧化实验。每次随炉冷至 400°C 后出炉, 空冷至室温后称重。高温剥落实验的流程如下: 首先将扩散后的试样在 600°C 的空气中氧化 30min, 然后迅速淬入 20°C 蒸馏水中, 待试样完全冷却后提出, 再经 150°C 干燥, 冷至室温称重。

试样称重在精度为万分之一克的电子天平上进行。根据高温氧化和剥落实验后试样的质量变化绘制

氧化和剥落曲线。

采用 JSM-5610LV 型扫描电镜和 FALCON 型能谱仪进行渗层的表面形貌和成分分析。

2 实验结果和分析

2.1 热浸镀铝层的组织形貌

图 1 是热浸镀纯铝和镧铝后镀铝层的组织形貌。可以看出, 浸镀镧铝后的镀铝层厚度比浸镀纯铝的减少 25% ~ 35%。这是因为稀土镧有突出的化学活性, 可提高镀液的流动性, 降低镀液的粘度, 改善对钢基的浸润性^[9], 使试样从铝液中提出时铝液容易流下, 从而降低了镀件表面纯铝层的厚度。

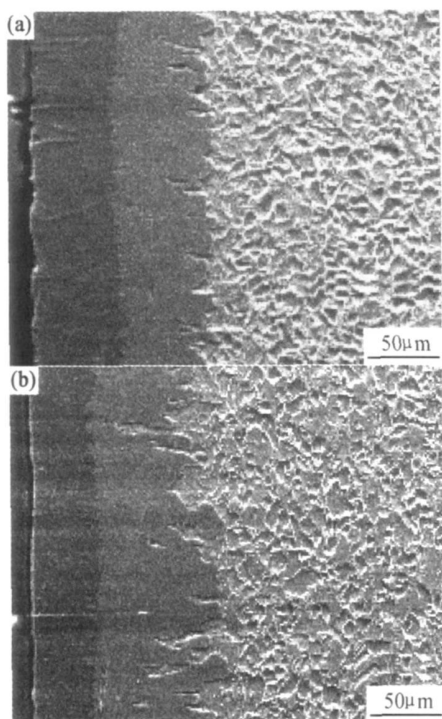


图 1 热浸镀铝层的组织形貌

(a) 热浸镀纯铝; (b) 热浸镀镧铝

Fig 1 SEM micrographs of the cross-section of the specimens after hot dip aluminizing
(a) without RE; (b) with 0.3% La

2.2 扩散后镀铝钢渗层的组织形貌

图 2 是扩散处理后热浸镀纯铝和镧铝试样的扩散层组织形貌。可以看出, 经扩散处理后, 原镀铝后的纯铝层已消失, 且扩散层和基体的界面毗连不平齐, 呈波浪状。浸镀纯铝试样的扩散层/基体之间大量空洞聚集成平行于表面的波浪线状空洞带(图 2a)。热浸镀镧铝试样扩散层/基体之间仅有少量空洞聚集成块状分布(图 2b), 未形成线状空洞带。说明添加稀土镧后抑制了空洞的形成和聚集。实验还表明, 在相同的扩散处理条件下, 热浸镀纯铝后表面纯铝层(表面层)被

完全磨去的试样, 其扩散层/基体之间形成的空洞小而少。这表明, 界面空洞的形成和生长与热浸镀铝后表面纯铝层的厚度有关。

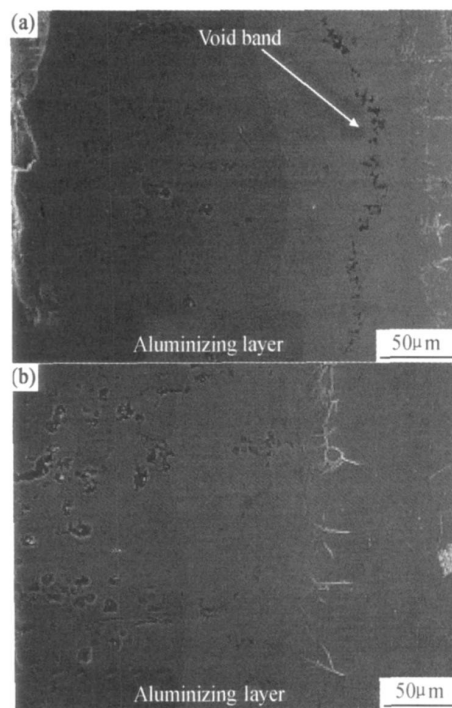


图 2 扩散后镀铝层横截面 SEM 形貌

(a) 热浸镀纯铝; (b) 热浸镀镧铝

Fig 2 SEM micrographs of the cross-section of the specimens after diffusion treatment
(a) without RE; (b) with 0.3% La

镀铝钢在扩散处理时, 由于铝向铁的扩散速度远大于铁向铝的扩散速度^[10, 11], 结果在浓度梯度最大的铝的位置(扩散层/基体之间)因 Kirkendall 效应形成大量空位。为了降低能量, 空位形成后必然聚集成空洞, 并且因过渡层呈波浪状向基体方向生长而逐步聚集成波浪线状空洞带。

当热浸镀稀土镧铝时, 降低了试样表面纯铝层(表面层)的厚度(图 1)。在扩散处理时, 纯铝层的铝不断向基体方向扩散。但因纯铝层薄, 很快断绝了铝向基体扩散的源泉, 减小了扩散层/基体界面铝的浓度梯度, 降低了铝的扩散速度, 使空洞形核和生长速度减慢。因此, 热浸镀稀土镧铝试样的扩散层/基体之间空位聚集成的空洞少而小。

2.3 扩散后镀铝钢 800℃氧化动力学

热浸镀纯铝和镧铝后试样 800℃×200h 的氧化动力学曲线见图 3。可以看出, 在前 40h, 浸镀纯铝试样氧化动力学曲线符合抛物线规律, 氧化增重由快逐渐变慢。在 40h 后, 氧化动力学曲线呈直线。在整个氧化期间, 浸镀镧铝试样的氧化动力学曲线都符合抛物线规律, 并且氧化增重小于镀纯铝试样。氧化 200h

时, 浸镀镧铝试样的增重比浸镀纯铝少近 1/3。

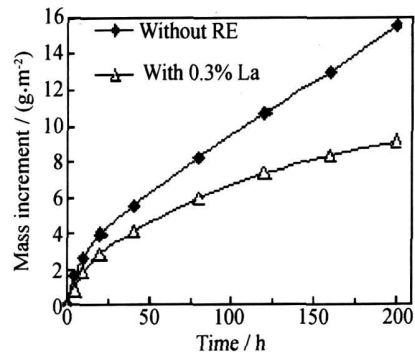


图3 800℃×200h氧化动力学曲线

Fig 3 Kinetics curves of the specimens oxidized in air at 800℃ for 200h

在高温氧化过程中, 随循环次数增加和时间延长, 热浸镀纯铝试样扩散层/基体界面孔洞不断增加, 线状孔洞带逐步聚集成了平行于表面的线状裂纹, 见图4a, 且在加热和冷却过程中因受到热应力的反复作用, 扩散层逐渐产生穿透渗层垂直表面的裂纹, 使氧进入到扩散层内, 在孔洞带(线状裂纹)内产生了内氧化。在钢锯切割经800℃×200h循环氧化后的试样时, 扩散层沿扩散层和基体之间的线状裂纹产生严重剥落。经能谱分析, 其剥落后基体一侧表面成分为: 53.80% Fe, 30.73% Al, 12.92% O, 2.54% C。这表明高温下线状裂纹内确已产生了内氧化。因此, 随循环氧化次数的增加, 热浸镀纯铝试样的氧化动力学曲线逐渐由抛物线变为直线。

热浸镀稀土镧铝试样经扩散处理后, 不仅扩散层/基体之间空位聚集成的孔洞少而小, 而且在高温氧化期间, 扩散层/基体界面铝的浓度梯度小, 孔洞不易形核和生长。另一方面, 浸镀稀土镧铝后, 稀土镧渗入了钢中^[7,8]。高温下扩散层的镧元素及其氧化物等弥散质点会向内部迁移, 在扩散层/基体界面附近聚集^[12], 成为空位陷阱, 从而减少了孔洞的数量, 抑制线状孔洞带和裂纹的形成。因此, 经800℃×200h循环氧化后, 浸镀镧铝试样扩散层和基体之间仅有少量孔洞聚集成断续月牙状分布, 未见平行于表面的线状裂纹产生, 见图4b。而且使垂直表面的裂纹不易通过孔洞扩展穿透渗层, 因而阻止了内氧化的产生, 使氧化动力学曲线符合抛物线规律, 提高了抗氧化性能。

2.4 扩散后镀铝钢的抗剥落性能

图5是600℃下加热纯水循环剥落10次的质量变化曲线。可以看出, 热浸镀纯铝试样第一次淬水后产生严重失重。以后, 随循环剥落次数的增加, 失重逐步快速减小, 但有较大波动。浸镀镧铝试样第一次淬水后产生较小失重。第二次淬水后失重略微增加, 但

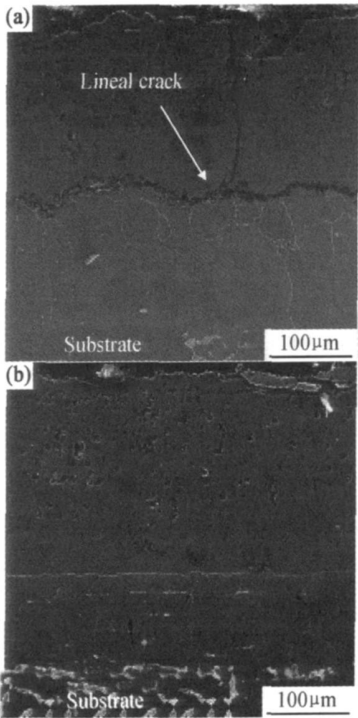


图4 800℃×200h氧化后渗铝层横截面的SEM形貌
(a) 热浸镀纯铝; (b) 热浸镀镧铝

Fig 4 SEM micrographs of the cross-section of the specimens oxidized at 800℃ for 200h
(a) without RE; (b) with 0.3% La

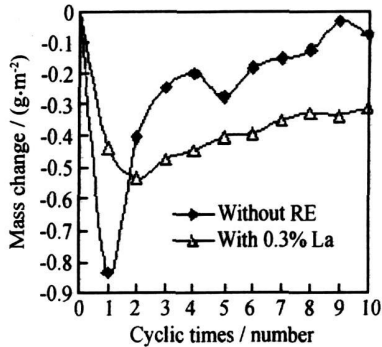


图5 600℃氧化在蒸馏水中淬冷后试样的质量变化
Fig 5 Mass change of the specimens oxidized at 600℃ and quenched in distilled water

两次淬水后的总失重仍比浸镀纯铝试样第一次淬水后的失重量少。在随后的循环中失重平稳缓慢减少。说明浸镀镧铝后提高了扩散层的抗剥落性能。

扫描电镜观察表明, 经10次循环剥落实验后, 热浸镀纯铝试样扩散层表面产生大面积的起皮、剥落和粗大裂纹。渗层横截面中垂直表面的粗大裂纹穿透渗层, 且扩散层沿线状孔洞带有大面积粉碎性破裂, 见图6的a区(热浸镀纯铝和镧铝试样用环氧树脂镶嵌在一起, 中间为环氧树脂); 热浸镀镧铝试样表面仅产生少量氧化膜和扩散层剥落, 裂纹少而细小。渗层横截面中垂直于表面的裂纹未穿透渗层, 且仅有个别表面

处发生小块状剥落, 见图 6 的 b 区。

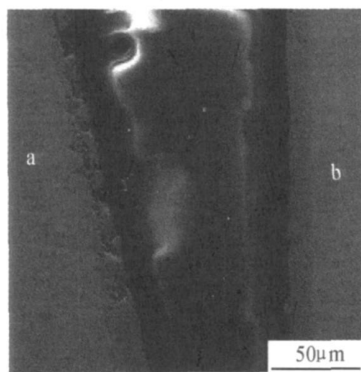


图 6 10 次循环剥落后试样渗铝层横截面 SEM 形貌

(a) 热浸镀纯铝; (b) 热浸镀镧铝

Fig 7 SEM micrographs of the cross section of the specimens oxidized at 600℃ and quenched in distilled water for 10 times (a) without RE; (b) with 0.3% La

经扩散处理后, 热浸镀纯铝试样扩散层和基体之间大量空位聚集成孔洞(孔洞带), 不仅使扩散层变得疏松, 降低了扩散层与基体的结合性能, 而且阻止或割断了扩散层向基体的热传。因此, 当首次加热淬水时, 在热应力作用下扩散层沿孔洞带发生大面积开裂、起皮和剥落, 剥落失重严重(图 5)。在第二次加热淬水时, 由于首次淬水后扩散层有大量裂纹存在, 使高温下扩散层孔洞带内产生了严重内氧化, 且氧化增量远大于剥落失重量, 因此, 循环剥落曲线迅速上升。在以后的循环剥落中, 由于外部氧化随循环剥落(加热/淬水)次数的增加而增加, 而裂纹的应力松弛作用使剥落失重量随循环剥落次数的增加而减少, 因此, 加热过程中的氧化增量仍大于剥落失重量, 循环剥落曲线呈较快的逐步上升趋势。在整个循环剥落过程中, 由于垂直表面的裂纹扩展到内层时易于和孔洞连通而扩展, 所以, 不仅粗大裂纹穿透渗层, 而且随循环剥落次数的增加, 使扩散层逐步产生粉碎性破裂而剥落(图 6), 循环剥落曲线呈现较大波动。

热浸镀镧铝后, 扩散层和基体之间空位聚集成的孔洞少, 使扩散层的致密性和与基体的结合强度提高。因此, 首次加热淬水时, 在热应力作用下, 扩散层仅发生少量剥落和开裂, 剥落失重比浸镀纯铝试样少(图 5)。在第二次加热淬水时, 因首次加热淬水后扩散层和氧化膜剥落少, 第二次加热的高温下氧化增量小; 并且首次加热淬水后扩散层形成的裂纹少而细小, 不能松弛应力, 所以剥落失重又略微增加。在以后的循环剥落中, 因前次淬水后已形成相对较多的剥落和细小裂纹, 使高温下氧化较快, 其增重量微大于剥落失重量, 使循环剥落曲线平稳缓慢上升。

综上所述, 热浸镀铝钢的抗氧化性能与外氧化和

内氧化有关, 而它的抗剥落性能随扩散层的致密性和与基体的结合强度而变化。因此, 要提高镀铝钢的抗氧化和剥落性能, 必须抑制扩散层孔洞带的形成, 而添加稀土热浸镀铝是有效的方法之一。

3 结论

(1) 热浸镀镧铝后, 试样表面的镀铝层厚度比浸镀纯铝减少 25%~35%。

(2) 稀土镧可抑制镀铝钢扩散层空位的形成和聚集, 延缓线状孔洞带和裂纹的形成。

(3) 稀土镧可提高扩散层的致密性和与基体的结合力, 抑制微裂纹的产生和扩展, 阻止扩散层的内氧化, 提高抗循环氧化和剥落性能。

(4) 稀土镧抑制扩散层/基体界面孔洞形成和聚集的主要原因是热浸镀镧铝后减少了镀层的纯铝层厚度, 降低了高温下扩散层铝的浓度梯度。

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] XIA Y, YU S X, YAO M, et al. Effect of diffusion on coating microstructure and oxidation resistance of aluminizing steel[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2001, 11(6): 817-821.
- [3] MAHIEU J, MAKI J. Development of aluminized multi-phase steel with dual phase properties for high temperature corrosion resistance applications[J]. Steel Res Int, 2003, 74(4): 225-236.
- [4] 武汉材料保护研究所. 钢铁化学热处理相图谱[M]. 北京: 机械工业出版社, 1980.
- [5] 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.
- [6] AHMADI H, LI D Y. Beneficial effect of Yttrium on mechanical properties and high temperature wear behavior of surface aluminized 1045 steel[J]. Wear, 2003, 255: 933-945.
- [7] 钟华仁. 钢的稀土化学热处理[M]. 北京: 国防工业出版社, 1984.
- [8] 李晓源. La, Y, 富 La 混合稀土对渗铝钢耐腐蚀性能的影响[D]. 洛阳: 河南科技大学硕士学位论文, 2004.
- [9] 杨云, 余宗森. 稀土对 Zn-5% Al 合金与钢板湿润性的影响[J]. 中国稀土学报, 1993, 11(3): 242-246.
- [10] 王兴庆, 隋永江. 铁铝原子在金属间化合物形成中的扩散[J]. 上海大学学报, 1998, 4(2): 661-667.
- [11] SHAHVERDI H R, GHOMASHCHIM R. Kinetics of interfacial reaction between solid iron and molten aluminium[J]. Journal of Material Science, 2002, 37: 1061-1066.
- [12] 马信清, 李铁藩. 热扩散 Al 时氧化物的迁移和聚集规律的研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1997, 17(5): 524-528.

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)

收稿日期: 2008-01-17; 修订日期: 2008-05-10

作者简介: 张伟(1957—), 男, 教授, 博士, 现主要从事材料的腐蚀与防护研究工作, 联系地址: 洛阳市洛龙区王城大道 90 号(471023)。E-mail: weizhang57@163.com