

文章编号: 1004-0609(2005)10-1583-06

稀土对渗铝层/基体界面空洞生长和 抗高温剥落性能的影响^①

张 伟^{1, 2, 3}, 张战营², 徐国辉², 文九巴³, 范志康¹

(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, 洛阳 471003;

3. 河南科技大学 材料科学与工程学院, 洛阳 471003)

摘 要: 通过高温氧化实验以及测量空洞平均直径和形核数量随氧化时间的变化, 研究稀土对渗铝层抗高温剥落性能和渗铝层/基体界面空洞生长的影响, 并与渗纯铝试样进行了比较。结果表明: 渗铝层/基体界面空洞的生长可划分为快速生长和稳定生长两个阶段; 但当渗稀土铝后, 空洞生长速度比渗纯铝试样降低约 1/3; 稀土可抑制界面空洞的形核和生长, 阻止空洞聚集成波浪线状空洞带和线状裂纹, 提高渗铝钢的抗高温剥落性能; 热浸镀稀土铝后, 试样表面自由铝层减薄, 从而降低了高温下渗铝层/基体界面铝的浓度梯度, 这是稀土抑制空洞形核和生长的主要原因。

关键词: 稀土; 渗铝钢; 空洞; 抗氧化性能; 剥落性能

中图分类号: TG 171; TG 113

文献标识码: A

Effects of rare earth on formation of voids at interface of aluminized coating/ steel matrix and spalling resistance

ZHANG Wei^{1, 2, 3}, ZHANG Zhan-ying², XU Guo-hui², WEN Jiu-ba³, FAN Zhi-kang¹

(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, China;

3. School of Materials Science and Engineering,

Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China)

Abstract: The effects of rare earth (RE) elements on the void formation in aluminized coating and the spalling resistance of aluminized steel were investigated through cyclic oxidation test and measurement of the variations of the average size and the number of the voids with oxidation time, and compared with those of plain aluminized steel without RE. The results show that the growth of the voids can be divided into two stages of fast growth and stable growth, and the growth speed of the void of the RE-added aluminized coating decreases by about 1/3, in comparison with that of the plain aluminized coating. RE addition can restrain the formation and aggregation of voids and subsequently improve the oxidation and spalling resistance. The main reason why RE restrains the formation and the growth of voids is the concentration gradient of aluminum decreases at high temperature due to the decrement of the thickness of pure aluminum coating after hot dip RE-aluminizing.

Key words: rare earth; aluminized steel; void; oxidation resistance; spalling resistance

① 基金项目: 河南省重点攻关资助项目(0423023500); 河南省自然科学基金资助项目(0511021600)

收稿日期: 2005-04-16; 修订日期: 2005-06-29

作者简介: 张 伟(1957-), 男, 高级工程师, 博士研究生

通讯作者: 张 伟, 电话: 0379-64909996; E-mail: weizhang_57@163.com

热浸镀铝钢因具有较好的抗氧化和耐腐蚀性能逐步得到应用^[1]。但渗铝层/基体界面高温下因 Kirkendall 效应有大量空位聚集成孔洞(孔洞带),严重影响渗铝钢的抗氧化和剥落性能^[2]。且因渗铝层脆性大,表面 Al_2O_3 膜附着力差,加快了渗铝层的退化,降低了使用寿命^[3~5]。添加稀土热浸镀铝可提高渗铝钢的抗氧化和剥落性能,但对其机理至今仍不十分清楚。许多学者对其提出了不同的解释^[5~9],但多侧重于稀土改善渗铝层塑性和 Al_2O_3 膜粘着性,促进表面保护性氧化膜的形成等方面,而稀土对渗铝钢的渗铝层/基体界面孔洞生长动力学及其渗铝层抗高温剥落性能影响的研究未见报道。本文作者通过循环氧化实验和对渗铝层/基体界面孔洞形核及其生长的测量,研究稀土对热浸镀铝钢渗铝层/基体界面孔洞生长动力学及其抗高温剥落性能的影响,探讨其影响机理,为提高热浸镀稀土铝钢的抗氧化和剥落性能以及进一步应用建立理论基础。

1 实验

1.1 材料

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 La 含量为 0.5% (质量分数) 的稀土铝合金。

1.2 实验方法

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 $740\text{ }^\circ\text{C}$ 热浸镀铝 3 min 后提出,于空气中冷却至室温。然后将试样放入坩埚内,随坩埚一起在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 的箱式空气炉中进行高温循环氧化实验。每次循环氧化后试样随炉冷却至室温。试样随坩埚一起在电子天平上称量。根据循环氧化后试样的质量变化绘制循环氧化曲线。为了考察热浸镀铝后试样表面自由铝层(纯铝层)厚度对空洞形核和生长的影响,还将热浸镀铝后部分试样的自由铝层完全去除,然后进行循环氧化实验。

用从日本进口的 JSM-5610LV 型扫描电镜和美国进口的 FALCON 型能谱仪(探测器采用超薄铍窗隔离)进行组织观察、空洞测量和渗层成分分析。

2 实验结果

2.1 循环氧化动力学

图 1 所示为 $800\text{ }^\circ\text{C}$, 400 h 氧化后的试样质量增量与时间的关系。可以看出,渗纯铝和渗稀土铝试样的质量增量及其氧化动力学曲线有明显差别。在前 40 h, 渗纯铝试样氧化动力学曲线符合抛物线规律,氧化增量由快逐渐变慢。40 h 后,氧化动力学曲线变为直线。当氧化 400 h 时,渗铝层完全剥落。在整个氧化期间,渗稀土铝试样的氧化动力学曲线符合抛物线规律。当氧化 400 h 时,不仅未见有渗铝层剥落,且渗稀土铝试样的氧化增量比渗纯铝的少 1/3。这表明稀土提高了渗铝钢的抗氧化和剥落性能。

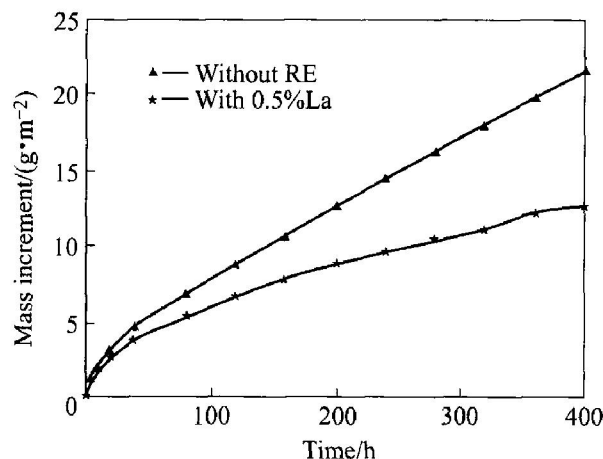


图 1 $800\text{ }^\circ\text{C}$, 400 h 氧化动力学曲线

Fig. 1 Kinetics curves of specimens oxidized at $800\text{ }^\circ\text{C}$ for 400 h

2.2 热浸镀铝层的表面行貌和微观组织

实验表明,无论是否添加稀土,钢材热浸镀铝后的渗层都是由自由铝层和合金层组成。但浸镀稀土铝后的自由铝层比浸镀纯铝的减少 25%~35%。浸镀稀土铝后的自由铝层明显减薄。这与文献[10]的研究结果一致。

2.3 氧化过程中的微观组织分析

用扫描电镜和能谱仪进行组织观察和成分分析表明,氧化过程中,渗纯铝和渗稀土铝试样的渗铝层均分两层,见图 2 和 3。最外层的颜色较黑,其上分布大量空洞。在最外层下面,是由黑逐渐变灰的次外层,其物相组成为 FeAl_2 和 $\text{FeAl}^{[11]}$ 。在渗铝层和基体之间有一颜色较浅的过渡层,其物相组成为 α 固溶体和超点阵的有序 $\beta_1(\text{Fe}_3\text{Al})$ 。渗纯铝试样渗铝层/基体界面大量空洞聚集成平行于表面的波浪线状空洞带(图 2(a))。经 250 h 循环氧化后,线状空洞带已连接成贯穿于渗铝层/基体界面的线状裂纹,并有垂直于表面且穿透渗铝层的裂纹产生

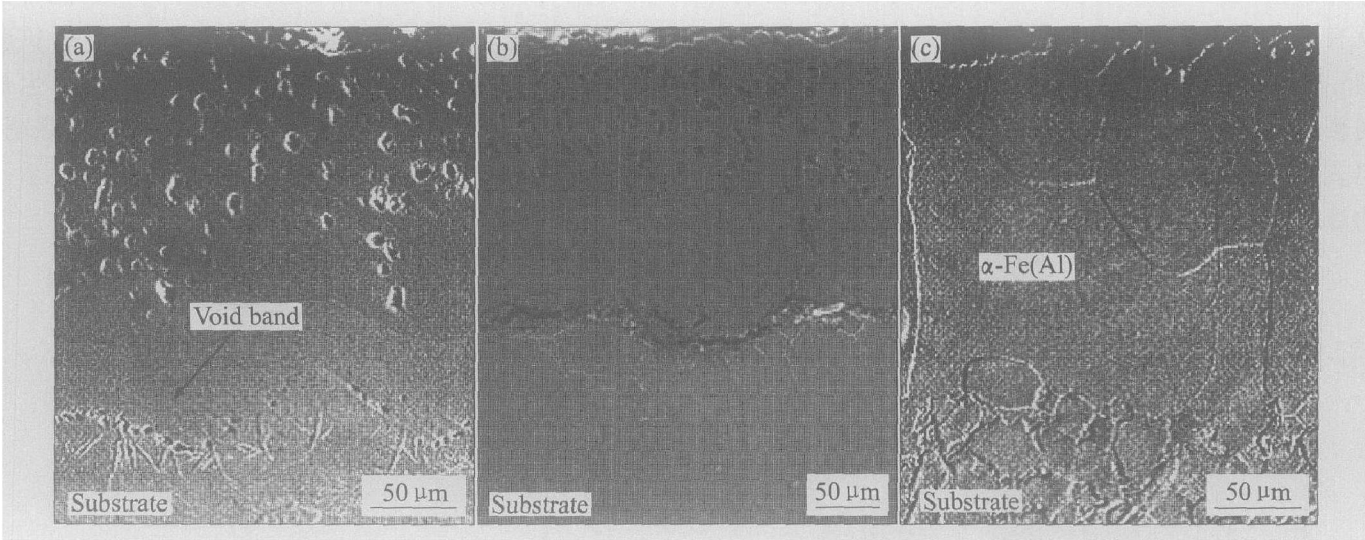


图 2 经不同时间氧化后渗纯铝试样横截面的 SEM 形貌

Fig. 2 SEM micrographs of cross-section of plain aluminized specimens oxidated at 800 °C for different time
(a) —20 h; (b) —250 h; (c) —400 h

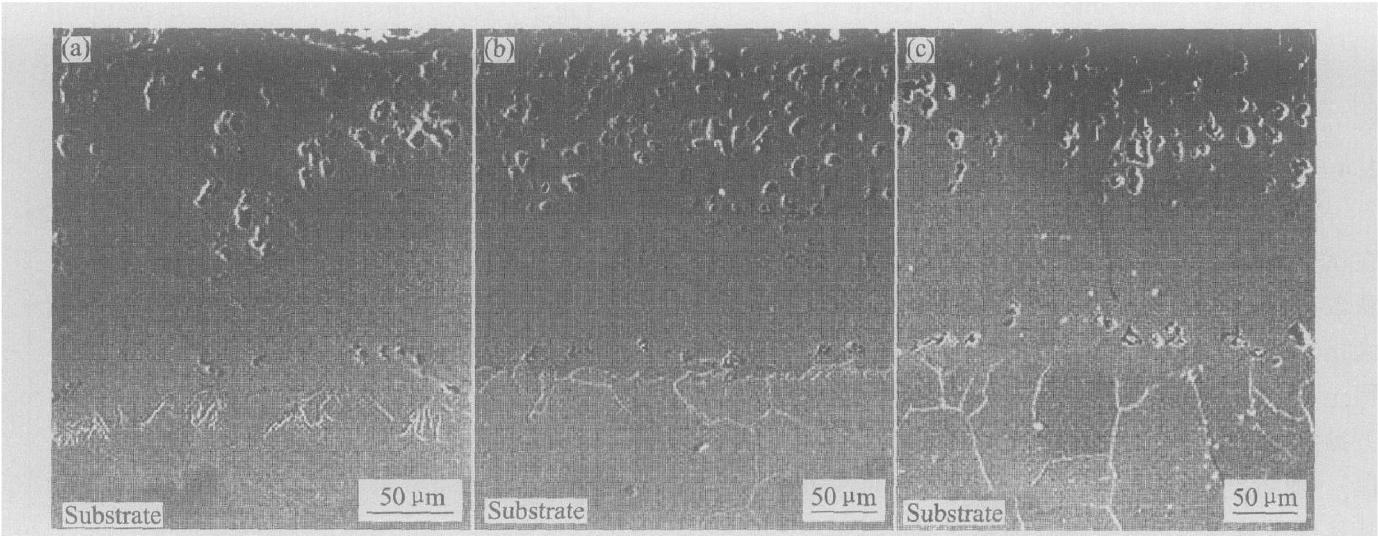


图 3 经不同时间氧化后渗稀土铝试样横截面的 SEM 形貌

Fig. 3 SEM micrographs of cross-section of RE-added aluminized specimens oxidated at 800 °C for different time
(a) —20 h; (b) —250 h; (c) —400 h

(图 2(b))。在钢锯切割时, 试样沿渗铝层/基体界面的线状裂纹产生严重剥落, 经 EDS 定性分析, 渗铝层剥落后基体一侧的表面成分为(质量分数): 60.65% Fe, 19.72% Al, 13.09% O, 6.54% C(含碳量高是渗铝层形成时碳被排向基体一侧而偏聚的结果^[11])。说明高温下线状裂纹内产生了内氧化。当氧化 400 h 时, 渗铝层沿平行于表面的线状裂纹完全剥落(图 2(c))。此时, 试样外表层为单相的 α -Fe(Al) 固溶体, 其基体一侧的表面成分为(质量分数): 61.35% Fe, 17.76% Al, 17.94% O, 2.95% C。这定性说明随循环氧化时间的延长, 内氧化程

度增加。对渗稀土铝试样, 当氧化 20 h 时, 渗铝层/基体界面仅有少量空洞形成(图 3(a))。经 250 h 循环氧化后, 界面空洞虽有增加, 但未形成线状裂纹(图 3(b))。当氧化 400 h 时, 渗铝层/基体界面有断续空洞分布成带状(图 3(c))。表明添加稀土渗铝抑制了空洞的形成和聚集。

应当指出, 热浸镀纯铝后表面自由铝层被完全磨去的试样形成的空洞小而少, 这表明, 界面空洞的形核和生长与热浸镀铝后表面自由铝层的厚度有关。

图 4 所示为渗纯铝试样氧化 1 h 后渗铝层/基

体界面空洞的 SEM 形貌。可以看出, 在氧化初期, 就有小空洞的产生和团组。空洞的形状近似圆币型, 这有利于保持能量平衡的最低状态。随氧化时间增加, 由于相临空洞的团组, 空洞逐渐由圆币型向多边型演变, 且直径越来越大, 但渗稀土铝试样的渗铝层/基体界面空洞的数量少, 直径也小。

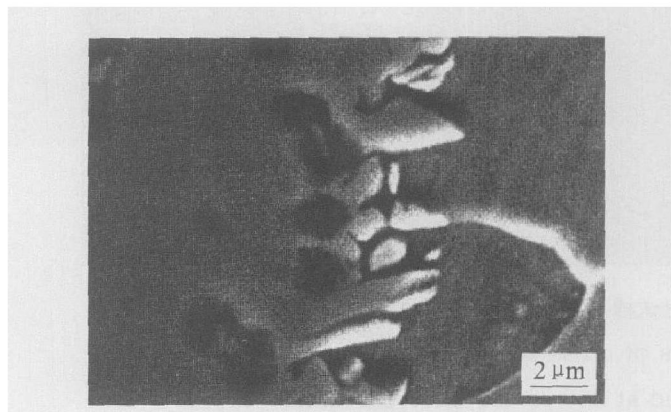


图 4 渗纯铝试样氧化 1 h 时界面空洞的 SEM 形貌

Fig. 4 SEM micrograph of voids of plain aluminized specimens oxidated at 800 °C for 1 h

2.4 空洞长大与氧化时间的关系

图 5 所示为空洞平均直径随氧化时间的变化。在试样渗铝层横切面的渗铝层/基体界面上随机地获取 SEM 照片。在能分辨空洞的前提下, SEM 放大倍数通常是 1 000 倍。可以看出, 无论是否添加稀土, 空洞平均直径随时间的增长都遵循近似的四方抛物线规律。开始时生长极快(称为快速生长阶段), 随氧化时间的延长, 逐步进入稳定生长阶段, 其速度下降 7~9 倍。对渗纯铝试样, 氧化 20 h 后进入稳定生长阶段, 而对渗稀土铝试样, 氧化 10 h 后进入稳定生长阶段。在整个氧化期间, 渗稀土铝试样的空洞生长速度比渗纯铝试样小近 1/3。空洞生长呈现快速生长和稳定生长两阶段, 表明氧化前后期存在不同的空洞生长制约机制。

2.5 空洞数量与氧化时间的关系

图 6 所示为实验测定的单位界面长度上空洞增长数量与氧化时间的关系。在 1 000 倍下, 以肉眼可观察到的不同时间的空洞增长量与所测界面的总长度作比较。图中趋势表明, 无论是否添加稀土, 在氧化初始阶段, 空洞形核最为迅速, 此后形核速度变缓而在长时间氧化后最终降低。但渗稀土铝试样的空洞增长量始终小于渗纯铝试样, 并且在氧化 10 h 后即开始减小, 而渗纯铝试样在氧化 20 h 后才开始减小。空洞增长数量的减小一方面源于相临空

洞的聚合, 另一方面源于热浸镀铝后试样表面自由铝层随氧化时间的逐渐减薄。另外, 单位界面长度上空洞增长数量的减小时间恰好与空洞从快速生长向稳定生长阶段过渡的时间相对应(图 5)。这表明, 空洞的生长速度与空洞的形核速度之间存在联系。

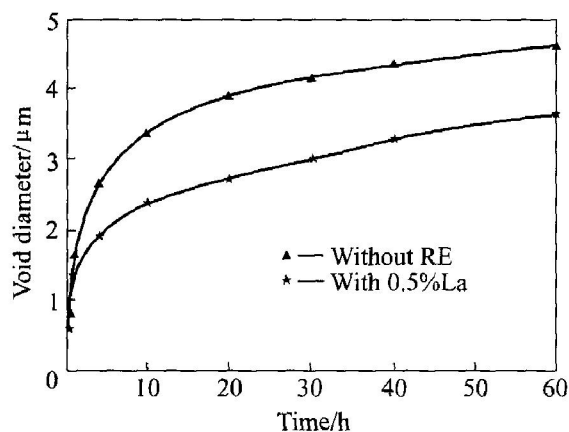


图 5 空洞平均直径与氧化时间的关系

Fig. 5 Relationships between diameter of void and oxidation time

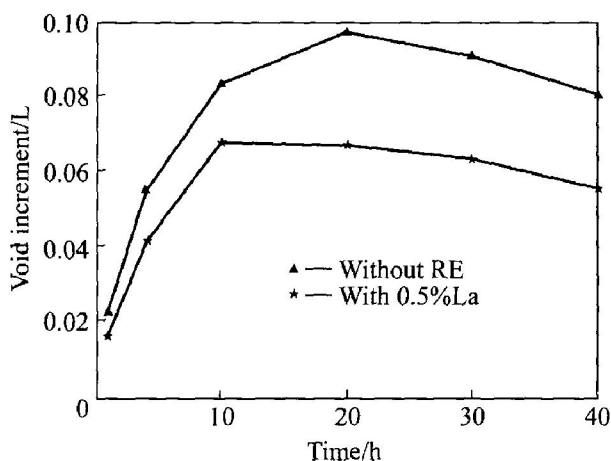


图 6 空洞增量与氧化时间的关系

Fig. 6 Relationships between void increment and oxidation time

3 讨论

3.1 稀土对渗铝层/基体界面空洞生长的影响

高温下, 由于渗铝层铝向基体的扩散速度大于铁向渗铝层的扩散速度, 在浓度梯度最大的铝的位置(渗铝层和基体界面)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。随氧化时间延长, 空洞进一步增加和聚集, 直至形成线状裂纹^[2]。最终导致渗铝层完全剥落的灾难性破坏。

因 Kirkendall 效应引起空洞的形核和长大速度

与合金的组织结构、扩散物质的扩散量和浓度差等有关^[12]。无论是否添加稀土, 因氧化初期铝的浓度梯度大, 加热/冷却过程中铝有充分快速扩散的时间形成较多空位, 空洞形核、团组机会增加, 因此, 空洞以极快的速度生长, 形成快速生长阶段。此时, 空洞的形核和团组是空洞生长速度的主要控制步骤。随时间增加, 铝的浓度梯度逐渐减小, 且先形成的空洞成为后形成的空位陷, 空位连续向已形成的空洞聚集。因此空洞形核、团组机会减少。此时, 空洞的长大主要依赖于空位聚集, 长大速度明显下降, 进入稳定生长阶段。

钢材热浸镀纯铝后, 渗铝层由合金层和较厚的自由铝层组成。由于合金层的主要相是 Fe_2Al_5 相, 且它的 c 轴方向空位浓度高达 30%^[13], 因此高温氧化初期, 自由铝层的铝沿 Fe_2Al_5 相的 c 轴方向高速向渗铝层/基体界面扩散, 使界面长期保持高的浓度梯度, 空洞快速形核和生长。直到循环氧化 20 h 时, 自由铝层的铝消耗殆尽, 界面铝的浓度梯度逐渐减小, 空洞形核和生长速度减慢, 进入稳定生长阶段。当热浸镀稀土铝时, 由于稀土为表面活性物质, 降低了铝液的粘度和表面张力, 提高了铝液的流动性, 改善了铝液对钢基的浸润性^[14-15], 使提取试样时铝液更易沿试样表面流下, 从而使镀层中的自由铝层变薄。在高温下, 自由铝层的铝不断向内部扩散。但因自由铝层薄, 当循环氧化 10 h 时, 自由铝层的铝即消耗殆尽, 很快切断了铝向内扩散的源泉, 减小了渗铝层和基体界面铝的浓度梯度, 空洞形核和生长速度减慢, 迅速进入稳定生长阶段。在整个循环氧化过程中, 不仅热浸镀稀土铝试样的渗铝层/基体界面铝的浓度梯度小, 而且高温下渗稀土铝钢表面形成大量的稀土氧化物等弥散质点。随氧化时间的延长, 这些质点不断向渗铝层/基体界面附近聚集^[16], 成为空位陷阱, 从而抑制了空洞的形核和长大。因此渗稀土铝钢的空洞长大速度明显低于渗纯铝钢的。

3.2 稀土对氧化动力学和抗高温剥落性能的影响

在高温氧化过程中, 随循环次数增加和时间延长, 纯渗铝试样的渗铝层/基体界面线状空洞带逐步聚集成平行于表面的线状裂纹, 且在加热和冷却过程中因受到热应力的反复作用, 渗铝层逐渐产生穿透渗层垂直表面的裂纹, 使氧能进入到渗铝层内, 在空洞带(线状裂纹)内产生内氧化。因此。随循环次数的增加, 氧化动力学曲线逐渐由抛物线变为直线^[2]。在整个氧化过程中, 因渗铝层的剥落和

内氧化过程都是逐渐发生的, 且每次称量时都是连同坩埚(含试样、剥落物和坩埚)一起进行的, 因此, 渗铝层的后期剥落未使氧化动力学曲线出现拐点。

渗稀土铝后, 稀土抑制了渗铝层/基体界面空位的形成和聚集。这不仅延缓了平行于表面线状空洞带和裂纹的形成, 而且使垂直表面的裂纹在氧化早期阶段不易通过空洞扩展穿透渗层, 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, 提高了抗氧化和剥落性能。

4 结论

1) 渗铝层/基体界面空洞的生长可划分为快速生长和稳定生长两阶段, 但当渗稀土铝后, 空洞生长速度比渗纯铝试样减小近 1/3。

2) 稀土可抑制界面空洞的形核和生长, 阻止空洞聚集成波浪线状空洞带和线状裂纹, 提高渗铝钢的抗高温氧化和剥落性能。

3) 热浸镀稀土铝后, 试样表面自由铝层减薄, 高温下降低了渗铝层/基体界面铝的浓度梯度, 是稀土抑制空洞形核和生长的主要原因。

REFERENCES

- [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.
ZHENG Yi-ran, GAO Wen-lu. Application and development of hot-dip aluminized steel[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 1999, 11(3): 179-184.
- [2] 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]. 金属热处理学报, 2004, 25(6): 96-100.
ZHANG Wei, WEN Jiur-ba, LONG Yong-qiang, et al. Effect of voids in diffusion layers on cyclic oxidation and spalling resistance of aluminized steel[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2004, 25(6): 96-100.
- [3] 王博文, 魏旭波. 稀土元素在渗铝覆层中的作用[J]. 沈阳工业大学学报, 1990, 12(1): 37-42.
WANG Bo-wen, WEI Xu-bo. The effect of rare-earth elements on aluminium impregnation coating[J]. Journal of Shenyang Polytechnic University, 1990, 12(1): 37-42.
- [4] XIA Yuan, YU Sheng-xue, YAO Mei, et al. Effect of diffusion on coating microstructure and oxidation re-

- sistance of aluminizing steel[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2001, 11(6): 817-821.
- [5] 钟华仁. 钢的稀土化学热处理[M]. 北京: 国防工业出版社, 1984. 157-163.
- ZONG Hua-ren. The Rare Earth Chemical Heat Treatment of Steel[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1984. 157-163.
- [6] 阎牧夫, 刘志儒, 朱法义. 稀土化学热处理进展[J]. 金属热处理, 2003, 28(3): 1-6.
- YAN Mu-fu, LIN Zhi-ru, ZHU Fa-yi. Progress in rare earth thermochemical treatment[J]. Heat Treatment of Metals, 2003, 28(3): 1-6.
- [7] 李华飞, 郑家荣, 俞敦义. 添加稀土对 55% Al-Zn 镀层的影响[J]. 华中科技大学学报, 2003, 31(5): 107-109.
- LI Hua-fei, ZHENG Jia-shen, YU Dun-yi. The effect of the addition of RE on 55% Al-Zn coating[J]. J Huazhong Uni of Sci Tech (Nature Science Edition), 2003, 31(5): 107-109.
- [8] Vernon-Parry K D, Grovenor C R M. The role and application of rare-earth elements in steel[J]. Mater Sci Technol, 1988, 4(5): 461-468.
- [9] WEN Jia-ba, ZHANG Wei, LI Xiao-yuan. The influence of La on the corrosion resistance of hot-dip aluminized steel[J]. Material Science Forum, 2005, 475-479(1): 3851-3854.
- [10] 黄亲国, 钟华仁. 稀土对热浸镀层组织和性能的影响[J]. 南昌航空工业学院学报, 1999, 13(2): 31-34.
- HUANG Qing-guo, ZHONG Hua-ren. Effect of RE on the microstructures and properties of hot-dip aluminized coatings[J]. Journal of Nanchang Institute of Aeronautical Technology, 1999, 13(2): 31-34.
- [11] 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. 70-73.
- Wuhan Institute of Materials Protection. Metallographic Patterns of Chemical Heat Treatment[M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1980. 70-73.
- [12] 冯 瑞. 金属物理学(第一卷)[M]. 北京: 科学出版社, 1987. 521-535.
- FENG Rui. Physical Metallurgy (Vol. 1) [M]. Beijing: Science Press, 1987. 521-535.
- [13] Heumann T, Dittich N A. Structure character of the Fe₂Al₅ intermetallics compound in hot dip aluminizing process[J]. Z Metallk, 1959, (50): 617-625.
- [14] 孙伟成, 张淑荣, 侯爱芹. 稀土在铝合金中的行为[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1992. 232-238.
- SUN Wei-cheng, ZHANG Shu-rong, HOU Ai-qin. Behavior of Rare Earth in Aluminum Alloy[M]. Beijing: Ordnance Industry Press, 1992. 232-238.
- [15] Twiss H E, Allegra L, Dutton R E, et al. Hot-dip coated sheet steel a review[J]. Materials Performance, 1989, 25(8): 36-46.
- [16] 马信清, 李铁藩. 热扩散渗 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.
- MA Xin-qing, LI Tie-pan. A study on behaviour of migration and accumulation of oxides during aluminizing[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 1997, 17(5): 524-528.

(编辑 陈爱华)