

A₃ 钢热浸铝镀层生长规律的影响因素^①

夏 原 姚 枚 张瑞平

(哈尔滨工业大学 433 信箱, 哈尔滨 150001)

摘 要 研究了 A₃ 钢采用熔剂法热浸铝时, 温度、时间对浸铝层生长规律的影响。结果表明, 表面层的生长过程具有“凝固溶解期”→“扩散增厚期”→“过渡平衡期”三个不同阶段, 过渡层的生长符合指数增长规律。根据生长规律曲线提出了耐蚀、耐热用浸铝钢的选择规范。

关键词 热浸铝 温度 时间 表面层 过渡层

目前, 采用熔剂法进行钢热浸镀铝的研究已引起了广泛重视^[1-4], 钢在热浸铝时所获得的表面层使钢具有优异的耐蚀性, 且同时产生的过渡层又是钢具有耐热性的根本原因。在耐蚀场合使用时, 较厚过渡层的存在使钢件在弯曲时易产生脆裂, 影响使用性能, 这样在达到表面连续无漏镀的同时, 还应该使表面层与基体之间结合牢固、无剥离。要实现这个目的, 对温度、时间这两个影响浸铝层生长因素的科学控制是十分必要的。然而, 由于受到传统的热浸锌工艺的影响, 热浸铝工艺也相似地采取了除油-除锈-助镀-烘干-热浸铝-后处理的工序, 烘干工序的引入使得人们在研究温度及时间变化对热浸铝镀层的生长规律时, 得出许多不完善的结论, 在选择烘干温度时有较大的盲目性。值得注意的是多年来人们始终将热浸铝镀层的表面层及过渡层视为一个整体来研究其生长规律, 而忽视了具有较强耐蚀性能的表面层的生长规律。在耐蚀环境中, 如何获得性能稳定的表面层及较薄的过渡层一直是人们致力研究的方向。关于对热浸铝镀层生长的影响, 多数工作者认为, 随着时间增加、温度的提高, 镀层厚度有增加的趋势。但 Sivan^[5]则认为随时间的延长镀层厚度有上升的趋势, 而温度升高, 镀层则逐渐减薄。然而, 这些结论是根据热浸铝的常规浸镀温度及时间范围得出

的, 所以具有较大的片面性, 因此也局限了优化工艺选择范围。目前尚无完善的表面层及过渡层生长规律的研究报告, 本文主要研究了这个问题。

1 浸铝层研究的定义

图 1 示出了钢的热浸铝镀层的典型金相组织, 可见钢热浸铝后其组织由表面层、过渡层及基体三部分组成。表面层是以 α -Al 固溶体为主的层, 包括最表面的纯铝层及铝铁界面的富铝层。过渡层是以金属间化合物层为主的白的亮色锯齿状结构。基体为普通碳素钢。

2 试样制备及实验条件

钢的热浸铝采用熔剂法, 即对净化后的钢件首先进行水溶剂处理。助镀用水溶剂为按一定比例配制的氟化物复盐, 其浓度范围是 6%~10%。基体材料为 A₃ 钢, 成分如表 1 所示, 试样尺寸 50 mm×10 mm×10 mm, 表面光洁

表 1 试验用钢的化学成分(%)

钢	C	Si	Mn	S	P	Fe
A ₃	0.15	0.12	0.48	0.055	0.045	余量

① 收稿日期: 1995-04-05; 修回日期: 1995-06-02

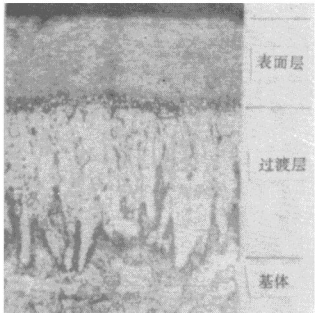


图1 A₃铜热浸铝截面组织

度为^{1,6}。研究中首先用L9(3⁴)正交试验进行了试验分析,分别以温度、时间、提升速度及冷却速度为变量因素,从而得出影响表面层及过渡层厚度的主要因素是温度、时间。

本文在固定提升速度及冷却速度不变的情况下,单纯研究温度、时间变化对镀层厚度的影响规律。其参数范围:温度 $T=690\sim750\text{ }^{\circ}\text{C}$;时间 $\tau=0.08\sim90\text{ min}$

金相试样取自试样纵向中间横截面,经砂纸研磨、电解抛光后采用4% HNO_3 酒精溶液及混合酸水溶液复合浸蚀,在光学显微镜下测定镀层厚度。

3 试验结果和讨论

3.1 试验结果

图2给出了不同温度下,表面层及过渡层厚度生长随着时间变化的动力学曲线。可见,在最初的“凝固溶解期”,表面层厚度随时间增加而减小,出现最低值后呈上升趋势,过渡层的厚度与时间符合指数增长规律。

图3示出了“扩散增厚期”温度、时间对镀层生长影响的规律曲线。可见随时间变化表面层厚度逐渐升高至峰值,进一步延长时间则表面层厚度逐渐减少,而过渡层随时间变化仍呈指数规律增厚。

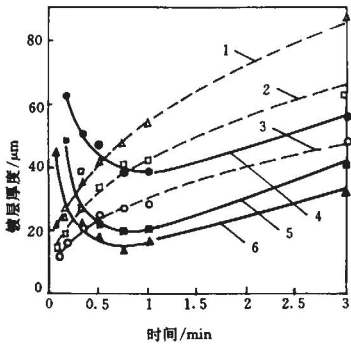


图2 热浸铝后期镀层厚度与温度及时间的关系

实践—表面层变化;虚线—过渡层变化
温度参数:1,6—750℃;2,5—720℃;3,4—690℃

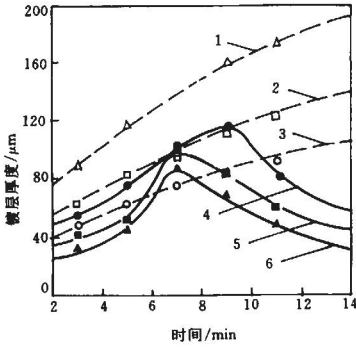


图3 “扩散增厚期”温度、时间与镀层厚度的关系

实践—表面层变化;虚线—过渡层变化;
温度参数:(1~6)同图2

图4示出了继续延长浸铝时间对镀层厚度影响的动力学曲线。可见表面层厚度随温度、时间变化不大,呈现稳定平衡的不增长时期即“过渡平衡期”。而过渡层的厚度继续以指数关系生长。

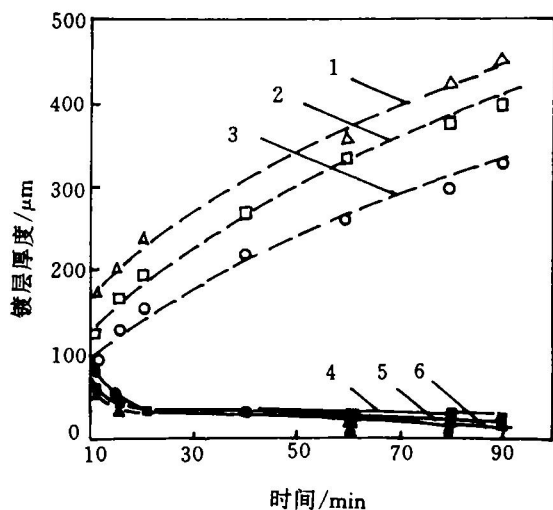


图4 热浸铝后期镀层厚度
与温度、时间的关系

实线—表面层变化；虚线—过渡层变化

温度参数：1, 6—750℃；2, 5—720℃；3, 4—690℃

图5清晰地给出了钢的热浸铝过程三个不同时期动力学曲线示意图。在不同温度下，随着时间的增加，表面层厚度的生长经历了最初“凝固溶解期”的非平衡凝固态后，随之厚度减少到最低点；再经“扩散增厚期”出现峰值，然后又呈下降趋势，随时间的延长表面层厚度不再有任何变化，即到达“过渡平衡期”。因此热浸铝过程具有“凝固溶解期”→“扩散增厚期”→“过渡平衡期”三个不同阶段。综合图2、图3、图4亦可看出，浸铝时间相同时随温度升高，表面层厚度减小，过渡层厚度增加。随温度的升高，表面层厚度的波峰波谷值向左偏移，峰值减小。

3.2 过渡层厚度的数值分析

在三个阶段中，过渡层的生长规律与表面层不同。随着温度、时间的增加过渡层厚度不断加大。运用最小二乘法对各阶段的过渡层进行数学分析，得出过渡层的增厚符合抛物线增长规律^[7]，其与温度、时间的关系如下：

$$\delta_n = A \cdot \tau^{1/2} \cdot \exp(-Q/RT) \quad (1)$$

式中 δ —合金层厚度， μm ；

A —频率因子， $\mu\text{m}^2/\text{s}$ ；

“凝固溶解期”， $A_1 = 3.82 \times 10^4$ ；

“扩散增厚期”， $A_2 = 1.09 \times 10^5$ ；

“过渡平衡期”， $A_3 = 1.82 \times 10^3$ ；

τ —热浸铝时间，s；

T —热浸铝温度，K；

R —气体常数， $8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{s}$ ；

Q —扩散激活能， kJ/mol ；

“凝固溶解期”， $Q_1 = 72.3$ ；

“扩散增厚期”， $Q_2 = 82.5$ ；

“过渡平衡期”， $Q_3 = 48.1$ 。

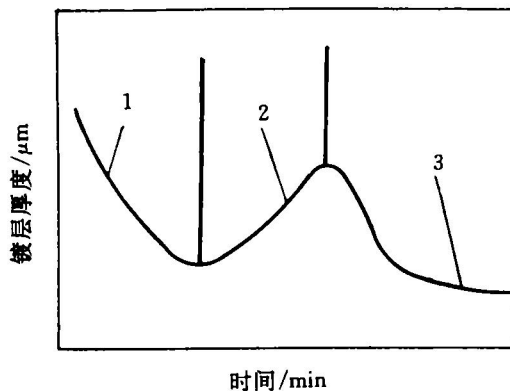


图5 热浸铝全过程表面层厚度
与时间关系示意图

1—“凝固溶解期”；2—“扩散增厚期”；

3—“过渡平衡期”

4 讨论

表面层的生长经历了“凝固溶解期”、“扩散增厚期”和“过渡平衡期”的三个不同时期，过渡层的生长呈抛物线的指数关系。首先，在表面层生长的初期，由于钢与铝液的温差较大出现过冷、在钢表面产生了瞬间凝固、表面层呈非平衡凝固组织，图2中看出随时间延长表面层厚度逐渐减少，说明“凝固溶解期”表面层厚度的递减是由于瞬间凝固层溶解减薄而引起的。“扩散增厚期”的产生是基于以下两个原因：(1) 钢与铝液界面原子相互扩散，在基体界面上形成 Al-Fe 金属间化合物，接近基体的铝膜中也含有微量的铁，实际上形成富铝层，其成分与最表面的纯铝层不同，界面处富铝层

的熔点高(例如, FeAl₃ 的熔点为 1 150 °C)^[8], 在浸铝温度下便有可能形成初生结晶核, 使界面铝液粘度加大, 致使表面层随时间延长厚度增加。(2) 钢的心部温度低于钢与铝液界面的温度, 在“凝固溶解期”形成的铝层熔化时, 界面的热量也向钢的心部传递, 心部吸收的热量大于界面铝层熔化所需热量, 界面降温使铝膜层变厚。如果进一步延长时间, 则出现了“过渡平衡期”, 这一阶段由于界面铁原子与铝原子相互扩散, 使表面层中含铁量增多, 达到扩散平衡状态。同时铁原子越过富铝层也向周围液态铝中扩散, 使铝液中含铁量也增多, 纯度下降。此时, 表面层厚度的变化仅与铝铁界面铝液粘度有关, 当吸附与解吸趋于一致时, 为表面化学吸附效应的结果(在此温度范围内, 粘度变化为 $\Delta 0.17 \text{ MPa} \cdot \text{s}$ ^[9])。这一阶段表面层厚度变化受温度、时间的影响不大。在热浸铝过程中, 过渡层厚度始终呈指数关系增长, 随温度升高或时间延长而增大, 与 Arrhenius 提出的关系式: $\ln k = -Q/RT + \ln A$ ^[7] 相吻合, 呈明显的抛物线规律。

钢热浸铝时最表面的铝易与空气中的氧反应形成 Al₂O₃ 薄膜, 具有较强抗环境腐蚀能力, 表面层的存在是热浸铝钢耐蚀的根本原因, 浸铝钢的耐腐蚀不同浸锌钢, 不属于“牺牲防护”而是阻挡层防护。所以, 当以耐蚀为目的时应选择“凝固溶解期”之后(即非平衡组织消失)及“扩散增厚期”之前(即过渡层尚未增长较厚时), 这样获得的浸铝钢具有优异的综合性能。如果在耐热环境下使用浸铝钢, 则应以获得较厚过渡层为宜, 在理论上, 浸铝钢耐热的根本原因是过渡层的存在, 但过厚则镀层易产生龟裂, 反而影响耐热性。通过研究表明, 当以耐热为目的时, 应选择“扩散增厚期”之后及“过渡平衡期”之初为宜, 这样镀层无龟裂, 耐热性好, 能使钢表面有连续较厚的表面层的存在, 又可获得较厚过渡层。关于浸铝钢

耐蚀、耐热的规律性研究将另有详论。本文主要讨论温度、时间对镀层生长规律的影响。

5 结论

(1) 熔剂法热浸铝的表面层生长具有“凝固溶解期”→“扩散增厚期”→“过渡平衡期”三个不同阶段, 当钢件以耐蚀为目的时, 建议选择“凝固溶解期”之后, “扩散增厚期”初期的范围。钢铁以耐热为目的时, 建议选择“扩散增厚期”之后峰值之前的范围。过渡层的生长呈抛物线的规律, 是温度与时间的函数。

(2) 过渡层在三个生长阶段与温度、时间的函数关系如下式:

$$\sigma_n = A_n \cdot \tau^{1/2} \cdot \exp(-Q_n/RT)$$

其中 “凝固溶解期” $A_1 = 3.82 \times 10^4 \mu\text{m}^2/\text{min}$; $Q_1 = 72.3 \text{ kJ/mol}$;

“扩散增厚期” $A_2 = 1.09 \times 10^5 \mu\text{m}^2/\text{min}$; $Q_2 = 82.5 \text{ kJ/mol}$;

“过渡平衡期” $A_3 = 1.82 \times 10^3 \mu\text{m}^2/\text{min}$; $Q_3 = 48.1 \text{ kJ/mol}$ 。

(3) 在热浸铝生产中, 应尽量消除“凝固溶解期”初期瞬间凝固层的影响。

参考文献

- 1 Selverian J H. Metall Transaction A, 1989, 20A: 543.
- 2 Aruna Bahadur. Materials Transactions, JIM, 1991, 32 (11): 1053.
- 3 蒙继龙. 金属学报, 1994, 30(7): B327.
- 4 夏 原. 国外金属热处理, 1992, 13(5): 26.
- 5 Sivan. Metal Finishing, 1980: 21.
- 6 布加科夫 B 3. 金属与合金中的扩散. 北京: 科学出版社, 1958: 102.
- 7 程兰征. 物理化学. 上海: 科学技术出版社. 1981: 217.
- 8 林栋梁. 机械工程材料, 1994, 18(1): 8.
- 9 王祝堂. 铝合金及加工手册. 长沙: 中南工业大学出版社, 1988: 151.

THE AFFECTING OF TEMPERATURE AND TIME TO THE GROWTH OF HOT-DIP ALUMINIZING COATING ON A₃ STEEL

Xia Yuan, Yao Mei, Zhang Ruiping

P. O. Box 433, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001

ABSTRACT Hot-dip aluminizing A₃ steel has been investigated by optical microscopy, the investigation concerned with the affecting of temperature and time to the growth of hot-dip aluminizing coating. After hot-dip by flux method, it showed that the growth process of surface layer experiences three different periods, i. e. "solidification-dissolution period"→"diffusion-accretion period"→"transition-equilibrium period", the growth of transition layer coincides with exponent law. In addition, the choice criterion of the hot-dip aluminizing of the steel used in environment of corrosion and oxidation has been proposed in the light of the growth law.

Key words hot dip aluminizing temperature time surface layer transition layer

(编辑 朱忠国)

(上接 73 页)

PREPARATION OF RARE-EARTH NANOCOMPOSITE SOLIDS FOR MAGNETIC REFRIGERATION

Shao Yuanzhi, Xiong Zhengye, Zhang Jieli

Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275

ABSTRACT The nanocomposite solids of rare-earth alloys Gd-Y, Gd-Zn and Gd-Tb for magnetic refrigerant have been prepared by means of rapid quenching and ball-milling as well as powder coating-rolling. It turns out that both Curie temperature and specific heat of the prepared nanocomposite solids, compared with the bulk materials, show obviously decrease and increase respectively. The magnetocaloric effect (MCE) of Gd-Y alloy demonstrates an unique raising rather than reducing of both Gd-Tb and Gd-Zn. A discussion concerning the influence of preparing parameters on magnetocaloric effect is given in detail.

Key words nanocomposite solids magnetic refrigeration rare-earth mechanical deforming

(编辑 朱忠国)