扩散处理热浸镀铝钢高温抗氧化行为的研究

于升学[1,2,3]，夏　原[2]，姚　枚[1]

(1. 燕山大学亚稳材料制备技术与科学重点实验室，河北 秦皇岛 066004)

(2. 中国科学院力学研究所，北京 100080)

(3. 燕山大学环境与化工学院应用化学系，河北 秦皇岛 066004)

摘　要：对经不同扩散工艺处理的热浸镀铝层高温抗氧化性进行了研究，通过 SEM、TEM、XRD 分析了经扩散处理后，热浸镀铝层高温氧化过程中组织结构的变化情况，分析了热浸镀铝层高温抗氧化性能和微观结构的关系，确定了提高热浸镀铝层高温抗氧化性的适宜扩散温度。结果表明，经 750℃扩散处理，热浸镀铝层结构由较厚的外表层（Fe_2Al_5+$FeAl_2$）及内层（FeAl+条状 $FeAl_2$）组成，条状 $FeAl_2$ 的形成为氧提供了扩散通道，其抗氧化性较差；经 950℃扩散处理，镀层外表层变薄，外表层转为单一 $FeAl_2$、内层为 FeAl，并出现早期内氧化裂纹，其抗氧化性较差；当扩散处理温度为 850℃时，镀层外表层变薄，结构转为 $FeAl_2$+少量 Fe_2Al_5，而内层增厚，其结构为 FeAl+球状 $FeAl_2$，而内层 $FeAl_2$ 球化，增强了氧由内层向基体扩散的阻碍作用，使氧只能逐层形成 Al_2O_3+Fe_2O_3 的氧化膜，提高了镀层的高温抗氧化性。

关键词：热浸镀铝(HDA)；渗扩铝；高温氧化性；微观组织

中图法分类号：TG 174　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1002-185X(2006)S2-074-05

1　前　言

钢材经热浸镀铝后形成了以铝为表面层，铁铝金属间化合物为过渡层的复合材料。完整致密的表面铝层是该材料具有耐蚀性的基础，而铁铝金属间化合物是耐热性的保证。由于热浸镀铝钢具有耐蚀、耐热性，且具有钢的强度和铝的外观，因而，近几年热浸镀铝钢材在石油化工、建筑工程、交通运输、海洋工程等领域获得了广泛的应用[1~3]。

关于钢材热浸镀铝工艺和耐蚀性方面的研究比较广泛[4~8]，但热浸镀铝钢高温抗氧化性方面的研究还不够深入，特别是热浸镀铝钢使用方式方面的研究更是不够清晰。一般认为，钢材经热浸镀铝后即具有耐蚀和耐热的双重性能[9,10]。已有研究表明[11]，镀态热浸镀铝钢的高温抗氧化性并不理想，通过适当的热扩散处理，使表层组织发生演变，可以提高热浸镀铝钢的高温抗氧化性，但关于扩散处理后，热浸镀铝钢高温氧化行为及内部显微组织变化与其抗氧化性关系的研究尚需探讨。主要研究经扩散工艺处理后，热浸镀铝钢的高温氧化行为，探讨扩散处理提高热浸镀铝钢高温抗氧化性的实质，研究组织的演变过程，为传统材料性能的提升提供理论基础。

2　材料及试验方法

试样为 10 mm×10 mm×1.5 mm 及 Φ10 mm×15 mm 的 Q235 钢，热浸镀铝的工艺流程为：除油－水洗－酸洗－水洗－活化－水洗－助镀－烘干－热浸镀铝；选择 720 ℃，6 min 热浸镀纯铝，表面层的厚度为 70 μm。其扩散处理工艺条件为 750℃，850℃，950℃，时间分别为 2 h 和 5 h。

高温氧化试验在热分析装置中进行。其试验方法是将尺寸为 Φ10 mm×15 mm 经热镀浸铝的 Q235 钢试样放入石英坩埚内(石英坩埚在试验前需灼烧至恒重)，当炉温达到指定温度时，把石英坩埚悬挂在天平上并放入炉内，在 800℃空气中进行恒温氧化，氧化时间为 300h。

透射电镜的薄片采用平行膜面分层制备，先用线切割沿试样平行表面方向逐层切取0.3mm薄片，精磨至0.03mm，用丙酮溶液洗净，然后进行双喷电解减薄，电解液为甲醇和硝酸按3:1混合，电压12 V，电解温度控制在 -20 ℃。透射电镜组织结构分析在 PhilipsCM800/STEM上进行，操作电压120kV。采用双

收稿日期：2005-05-11

基金项目：国家自然科学基金资助（资助号 50071066）及燕山大学科技发展基金资助（YDJJ0169）

作者简介：于升学，男，1964 年生，博士生，燕山大学环境与化学工程学院应用化学系，山东 秦皇岛 066004，电话：13933616592，E-mail：yshxue@ysu.edu.cn，联系人：夏原，男，1963 年生，博士，研究员，中国科学院力学研究所，北京 100081

倾台，其X、Y 轴转动范围分别为±45°和±60°；在S-80型扫描电镜上对氧化镀层进行截面观察；X-射线衍射分析在日本理学D/Max-rB型衍射仪上进行，采用Cu靶，40 kW，120 mA及石墨单色滤波器。

3 结果与讨论

3.1 不同扩散条件下镀层的高温氧化动力学

图 1 是经不同扩散工艺处理的镀层高温氧化动力学曲线。可以看出，扩散工艺不同，热浸镀铝层的氧化增重有明显差别。但各种工艺中镀层的氧化增重是符合抛物线生长规律的。从本实验结果得出，镀层经850℃,5 h 扩散处理，300h 静态氧化试验后，其氧化增重为 2.71 mg/cm^2，增重速率为 9.04×10^{-5}kg/（m^2·h），镀层高温氧化增重最小。

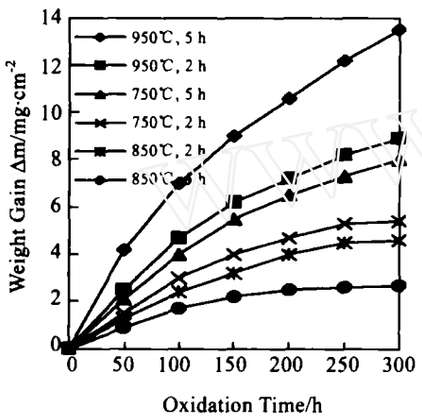

图 1　不同扩散处理条件下镀层高温氧化动力学曲线

Fig.1　High temperature oxidation kinetic curves of aluminized steel heated in air at 800℃ for different diffusion procedures

经 750℃, 5 h 扩散处理试样的氧化增重量高于 2h 扩散处理的试样。这是由于在稍高于浸铝温度条件下扩散处理，Fe_2Al_5 为厚度过渡层中的主导相，在静态氧化时，由于其易开裂而导致抗氧化性较差。而经 950℃扩散处理，其氧化增重最大。这是由于在较高温度下扩散处理，热浸铝层产生了内氧化现象。在 800℃静态氧化试验时，这些内氧化腐蚀点进一步发展，最后导致氧化增重加大。

3.2 不同扩散处理工艺镀层的高温氧化形态

经 750℃, 2 h 扩散处理的镀层，在静态氧化后，外表层腐蚀坑增多，镀层完整性变差(如图 2a)。但在氧化时，内层形成了厚为 30 μm～40 μm 的不腐蚀带，通过能谱分析，其中 Al 的含量为 37.5 %，该层为 FeAl 相。它的存在对镀层的抗氧化性起到了一定的改善作用。但在 750℃延长扩散处理时间后(如图 2b)，由于过渡层 Fe_2Al_5 的增厚，扩大了氧化腐蚀的范围，甚至直接破坏了 FeAl 相层。因而，在 750℃扩散处理，随扩散时间延长，镀层抗高温氧化性变差。

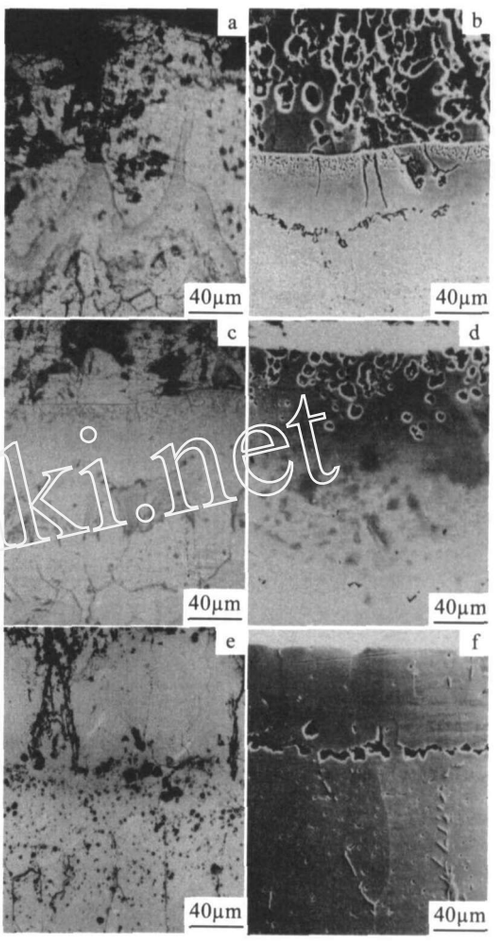

图2　镀层经不同工艺氧化扩散处理后的SEM照片

Fig.2　SEM photographs of the HDA diffusion treated under different conditions: (a)750℃, 2h; (b)750℃, 5 h; (c)850℃, 2 h; (d)850℃, 5 h; (e)950℃, 2 h; (f)950℃,5 h

从 850℃, 2 h 扩散处理的氧化形态看(如图 2c)，其氧化腐蚀主要发生在外表层，内层腐蚀较少。同时可以看出，扩散处理时间延长至 5 h，其表层氧化形态转为非连续圆点状（如图 2d）。表明 850℃扩散处理形成了抗氧化性好的相层。

继续提高扩散温度至 950℃时，氧沿着扩散镀层中的早期腐蚀点进一步加剧了氧化程度，其抗氧化性又有所下降，如图 2e 所示，镀层组织中出现了较多的氧化裂纹及孔洞，并且沿裂纹在镀层心部产生内氧化，这对抗氧化镀层是不利的。从扩散过程来看，高温扩散有利于 FeAl 相的形成。尤其经 950℃, 5 h 扩散处理

www.cnki.net

后，FeAl 相的形成更充分,但经 950℃扩散处理后镀层内部产生许多氧化腐蚀坑。这是由于经 950℃长时间高温扩散，表面保护剂已经不能有效地保护镀层所致。经 950℃, 5 h 扩散后，镀层的氧化则以内氧化为主。由于出现较为严重的内氧化，氧甚至与基体直接反应，使得镀层整体剥离。由图 2f 可见，内氧化孔洞已趋于相互连接。

3.3　扩散处理镀层显微组织的演变

图 3 示出了扩散温度为 750℃不同时间扩散层的 TEM 照片。如图 3a 所示，经 2 h 扩散处理后，表层中各相呈条块状形态。分析表明，白色区域为 Fe_2Al_5 相，其黑色条状组织为 $FeAl_2$ 相。距表面 100μm～150μm 处平行截面的 TEM 观察表明，表层的条块状组织减小，形成相互平行的窄条状组织（图 3b）。其中白色区域为 FeAl 相，窄条组织为 $FeAl_2$ 相。因此，经 750℃, 2h 扩散处理，其外表层相组成为 Fe_2Al_5＋$FeAl_2$ 组织，内层为 FeAl+$FeAl_2$ 组织。

当扩散时间增加到 5 h（如图 3c 所示），则发现外表层的 $FeAl_2$ 黑色条状组织变大，有逐渐聚集增多的趋势，其相组成仍为 Fe_2Al_5＋$FeAl_2$ 组织。剥层 140 μm～150 μm 处的 TEM 观察表明（如图 1d 所示），内层窄条及块状组织形成大致平行排列形态。

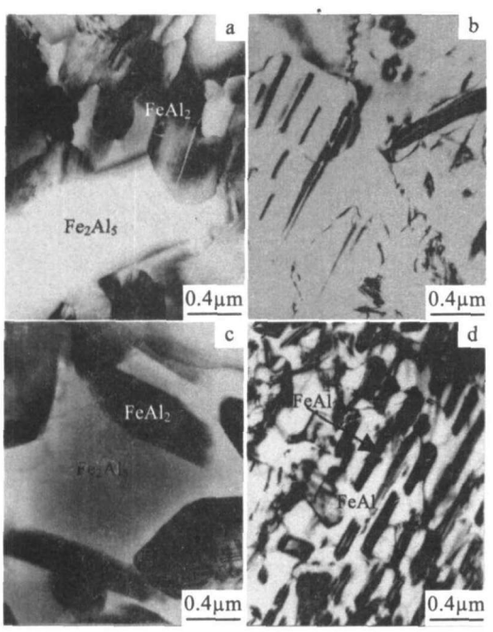

图 3　750℃扩散时间不同的镀层平行截面 TEM 照片

Fig.3　TEM photographs of transition layers diffused at 750℃ for different times: (a)2 h, surface; (b) 2 h, 100 μm～150 μm from surface; (c) 5 h, surface; (d) 5 h, 140 μm～150 μm

图 4 示出了 850℃不同时间扩散处理的 TEM 组织照片。经 2h 扩散处理(如图 4a 所示)，表层中条块状 $FeAl_2$ 为主要相，Fe_2Al_5 为少量存在（A 处）。通过对距表层 80 μm～130 μm 处的 TEM 分析(如图 4b 所示)发现 $FeAl_2$ 平行排列形态减小，呈短片状小块排列（B 处），并在 FeAl 相晶界产生椭球状析出（C 处），黑色小椭球组织为 $FeAl_2$ 相，表明当扩散处理温度由 750℃升至 850℃时，会使内层 $FeAl_2$ 产生球化。经 850℃, 5 h 扩散处理，表层中 $FeAl_2$ 块状组织进一步增大，并且由于长时间扩散，$FeAl_2$ 的块状相相互挤碰在一起形成大块状形态(如图 4c 所示)。图 4d 为距表层 60 μm～110 μm 处的 TEM 观察结果。进一步证实，$FeAl_2$ 在晶界出现球化，晶内 $FeAl_2$ 的条状平行排列消失。

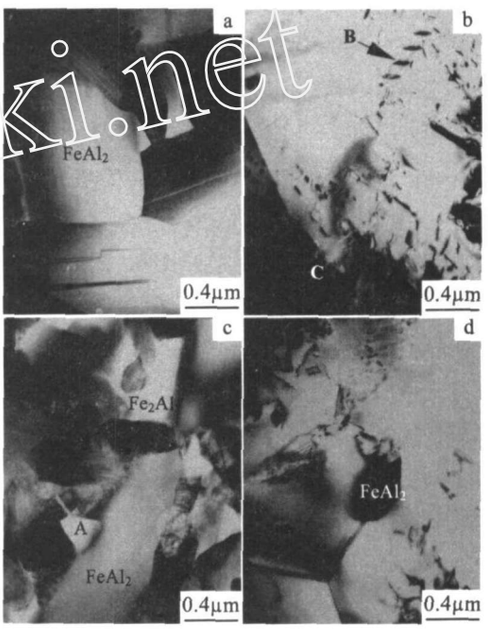

图 4　850℃扩散时间不同的镀层平行截面 TEM 照片

Fig.4　TEM photographs of transition layers diffused at 850℃ for different times: (a) 2 h, surface;(b) 2 h ,80 μm~130 μm from surface ; (c) 5 h, surface; (d)5 h , 60 μm ~110 μm

通过上述分析可以看出经 850℃, 2 h 扩散处理，外表层相组成为 $FeAl_2$＋Fe_2Al_5（少量），内层为 FeAl+$FeAl_2$(条状)。延长扩散时间至 5 h，则外表层变为 $FeAl_2$＋Fe_2Al_5（微量），内层为 FeAl+球化 $FeAl_2$。可见，850℃扩散时，外表层由 Fe_2Al_5 转变为以 $FeAl_2$ 相为主。$FeAl_2$ 相硬度较高仍属脆性相，但在 850℃, 5 h 扩散后这层高硬度相层厚度已降至 40 μm 左右，并且随时间延长，外表层的 $FeAl_2$ 相也将转为 FeAl 相。

经 950℃, 2 h 扩散处理，发现在外表层及内层均出现不同程度的微裂纹，很难制备 TEM 样品。通过 XRD 分析表明，表层中以 Al_2O_3 氧化膜层为主，其衍射峰也较多，$FeAl_2$ 相在(002)面发生衍射。当剥层 30 μm 后 Al_2O_3 衍射峰均消失，而转变为在 FeAl(110)面出现衍射，并且在 ASTM 卡片上所标衍射峰均出现，说明镀层是由单一 FeAl 相组成。

3.4　扩散处理镀层微观结构与抗氧化性关系讨论

TEM 观察表明，当 750℃, 2 h 扩散处理，外表层相组成为条块状 Fe_2Al_5+$FeAl_2$ 组织，距表面层 80 μm 处，条块状组织消失，出现相互平行的窄条状组织。5h 扩散处理，外表层相组成为 Fe_2Al_5+$FeAl_2$ 组织，且 $FeAl_2$ 条状组织变大、增多；距表面层 100 μm 处，内层转化为 FeAl 及 $FeAl_2$ 组织，其中 $FeAl_2$ 形成窄条状平行排列形态。镀层中条状 $FeAl_2$ 的形成为氧的传输提供了有利的扩散通道。在高温氧化时，环境中的氧直接进入内层。即使内层中 $FeAl_2$ 的抗氧化性好，但它的平行排列形态促进了氧向基体的扩散传递，在内层形成扩散通道，导致氧与 Fe 直接结合形成 Fe_2O_3、Fe_3O_4 等氧化物。随时间延长，氧在内层之下积累形成了氧化膜，使镀层失效，由图 2b 便可看出这种结果。只有通过扩散改变条状 $FeAl_2$ 的形态，才能改善镀层高温抗氧化性。研究表明，750℃时延长扩散时间，镀层相组成未发生改变,说明扩散温度是影响镀层组织结构的主要因素。

850℃扩散处理 2h，外表层主要为条状 $FeAl_2$ 相和少量 Fe_2Al_5 相组成；距表层 100 μm 处，$FeAl_2$ 平行排列形态减少，出现小块排列，并在 FeAl 相晶界处产生椭球状析出。延长扩散处理时间至 5h，外表层 $FeAl_2$ 块状组织加大形成大块形态且为主要成分（同时有微量 Fe_2Al_5 相存在），内层(距表层 100 μm)主要由 FeAl+$FeAl_2$ 相组成，$FeAl_2$ 相在晶界出现球化（如图 4b）。可见，经 850℃扩散处理，外表层 Fe_2Al_5 相转变为以块状 $FeAl_2$ 为主，由于 $FeAl_2$ 的块状尺寸加大，在高温氧化中，这种形态相对碎块状来说边界少，而同类相的边界更不容易被氧所侵蚀。值得注意的是，经 850℃, 5 h 扩散处理，内层的 $FeAl_2$ 由条状转化为球状。显然，由于内层 $FeAl_2$ 的球化，氧由内层向基体扩散的阻碍力增加，使得氧只能逐层形成 Al_2O_3＋Fe_3O_4 的混合氧化膜，这样便达到了延缓镀层失效的目的。

提高扩散温度至 950℃，则在扩散过程中产生了氧化裂纹。由图 2e 便可看出，由于 Fe 向外扩散，在表面渗层与基体间产生大量空洞，这样，使得氧化膜在冷却过程中容易发生剥落，镀层的抗氧化性能较差。在高温环境下，随氧化时间的延长，表层上 Al_2O_3 保护膜的致密性遭到破坏。这样由于扩散与氧化，镀层的铝浓度逐渐降低，在铝质量百分数降为 8%左右时，高温抗氧化性消失。因此，经 950℃高温扩散处理，虽可获得 FeAl 相，但由于扩散产生的早期氧化裂纹，反而使镀层抗氧化性降低。显然 850℃扩散处理有利于提高镀层抗氧化性。

结合氧化初期 SEM 观察来进一步分析镀层的变化，图 5 示出经不同浸扩工艺处理的镀层在 800℃, 24 h 静态氧化实验的 SEM 分析结果。可见经 750℃, 5 h 扩散处理的试件在静态氧化后，随时间延长氧化裂纹增多（如图 5a 所示），在镀层内部整体氧化腐蚀的程度及范围加大，加剧了内氧化。由于在镀层内部形成 Al_2O_3 膜而心部贫铝，使基体中一些富铝相退化，最终导致镀层剥落。资料表明 Al_2O_3 在 400℃～800℃之间的平均热膨胀系数为 8.1×10^{-6}/℃，而 FeAl 合金的热膨胀系数为 21×10^{-6}/℃[12]，可见内层和氧化膜之间的热膨胀系数相差较大是造成镀层剥落的一个主要原因。850℃扩散处理的镀层，其静态氧化过程是逐层进行的（图 6b）。表层 $FeAl_2$ 较薄，所以镀层氧化速度是由内层决定的。

综上分析，可以认为在扩散处理过程中，真正起到抗高温氧化作用的是扩散层中的金属间化合物。其抗氧化性能随镀层中金属间化合物的连续性、致密性及其相组成和晶体结构的变化而发生改变。因此，通过优化扩散工艺获得适宜的相组成，才能达到提高热浸镀铝层高温抗氧化性的目的。

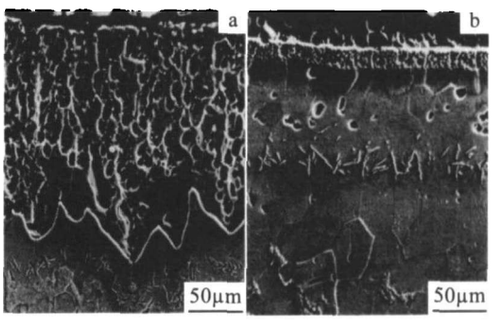

图 5　扩散处理后镀层经 800℃, 24 h 静态氧化 SEM 照片

Fig.5　SEM photographs of the HDA part oxidation at 800℃, 24 h with different diffusion procedures: (a)750℃,5 h; (b)850℃, 5 h

4　结　论

1) 800℃抗氧化试验表明，经 850℃, 5 h 扩散处理可获抗氧化性好的镀层，内层 FeAl 中 $FeAl_2$ 可完全球

化。而 750℃扩散处理时，高温氧化易于开裂。950℃扩散处理时镀层中氧化微裂纹增多，在这两种工艺条件下，均降低了镀层抗高温氧化性；

2) 对扩散镀层平行表面分层的 TEM 观察表明，低于 850℃扩散处理，由于表层脆性相(Fe_2Al_5、$FeAl_2$)较厚及条状 $FeAl_2$ 平行排列的形成，增加了氧向内传输的速度，导致镀层早期内氧化而失去保护作用，其高温抗氧化性较差；

3) 内层作为抗高温氧化第二保护屏障的重要条件是其中的 $FeAl_2$ 呈球化状态，并与 FeAl 稳定共存。

参考文献 References

[1] Zheng Yiran(郑毅然), Guao Wenlu(高文禄). *Corrosion Science and Protection Technology*(腐蚀科学与防护技术)[J], 1999, 11(3): 179

[2] Xia Yuan(夏原), Yao Mei(姚枚). *Foreign Metal Heat Treatment*(国外金属热处理) [J], 1992, 13(5): 26

[3] Townsend H E, Allegra L. *Materials Performance*[J], 1986, 7: 68

[4] Gu Guocheng(顾国城). *Corrosion Resistance Coating on Steel*(钢铁材料的防蚀涂层)[M]. Beijing: Science Press, 1988

[5] Li Guoxi (李国喜). *Material Protection*(材料保护) [J], 1993, 25(9): 13

[6] Xia Yuan(夏 原). *Mechanical Engineer*(机械工程师) [J], 1992, 5: 48

[7] Liu Bangjin(刘邦津). *Iron and Steel*(钢铁)[J], 1991, 26(11): 42

[8] Guo Jun(郭 军), Wu Yuankang(吴元康). *Materials for Mechanical Engineering*(机械工程材料) [J], 1995, 19(5): 20

[9] Chen Jun(陈 军). *Metal Hot Treatment*(金属热处理)[J], 1999, 2: 16

[10] Zheng Yiran(郑毅然), Gao Wenlu(高文录), Yuan Guosheng (原国生). *Journal of Northeastern University*(东北大学学报) [J], 1998, 19(1): 26

[11] Xia Yuan, Yu Shengxue, Yao Mei *et al*. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2001, 11(6): 817

[12] Larikov L N. *Prot Coatings on Metals*[J], 1971, 3: 66

The Oxidation Resistance Behavior of Aluminized Steel at High Temperature in Air after Diffusion Treatment

Yu Shengxue[1,2,3], Xia Yuan[2], Yao Mei[1]

(1.Key Laboratory of Metastable Material Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

(2.Institute of Mechanics Chinese Academy of Science, Beijing 100080, China)

(3. Department of Material Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

Abstract: The effect of diffuse treatment on hot-dip aluminizing steel microstructure and oxidation resistance behavior at high-temperature in air was studied by means of TEM, SEM and XRD. The results show that the diffusion temperature has significant effect on the structure of coatings and its oxidation resistance. After diffusion at 750℃, the coating consisted of thicker outer layer (Fe_2Al_5+$FeAl_2$) and thinner internal layer($FeAl_2$+stripe $FeAl_2$), the oxidation resistance of the coating was poor. After diffusion at 950℃, the outer layer was single $FeAl_2$ phase, the internal layer was FeAl phase, the oxidation resistance of the coating declined due to the occurrence of early stage internal oxidation cracks in the coating. After diffusion at 850℃, the outer layer became thinner and consisted of $FeAl_2$+Fe_2Al_5 (small amount), the internal layer became thicker and consisted of FeAl + spherical $FeAl_2$, the $FeAl_2$ phase in the internal layer were spherioidized, resulting in hindering the diffusion of oxygen into the matrix, thus making oxygen forming Al_2O_3+Fe_2O_3 oxidation film only, finally the coating oxidation resistance of were improved.

Key words: hot dip aluminum (HDA); dip diffusion aluminum; oxidation resistance at high-temperature; microstructure

Biography: Yu Shengxue, Ph. D, Key Laboratory of Metastable Material Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, P.R.China