

超声振动场对热浸镀稀土铝表面层厚度影响的动力学分析

夏 原¹ , 于升学^{1,2} , 姚 枚³

(1. 中国科学院力学研究所,北京 100080; 2. 燕山大学环境与化学工程系,
河北 秦皇岛 066004; 3. 燕山大学材料科学与工程系,河北 秦皇岛 066004)

摘 要 :用溶剂法制备了稀土铝镀层,采用金相显微镜、扫描电镜观察测定了超声场对热浸镀稀土铝表面层厚度的影响,绘制了表面层厚度变化的动力学曲线。研究得知,稀土铝镀层由表面层和过渡层组成。通过厚度测定发现,过渡层厚度遵循抛物线生长规律,而表面层的厚度变化则明显不同。随着热浸镀稀土铝时间的延长,表面层厚度经历了先减少至谷值,然后增加到峰值,又减少至稳定值的 3 个阶段。每一阶段控制厚度变化的因素不同,将其变化过程分为由凝固-重熔控制的第 I 阶段,由浸润-凝固控制的第 II 阶段和完全由浸润控制的第 III 阶段。不管是否施加超声场,表面层厚度变化的规律相似,只不过施加超声场后表面层厚度有不同程度的减小,同时表面层的组织变得更加均匀。

关键词 超声振动场 热浸镀稀土铝 表面层 动力学

中图分类号 :TG174.4 文献标识码 :A 文章编号 :1001-096X(2003)06-0067-04

Dynamics Analysis of Surface Layer Thickness Growth of Hot Dip RE-Al Coating under Ultrasonic Vibration Field

XIA Yuan¹ , YU Sheng-xue^{1,2} , YAO Mei³

(1. Institute of Mechanics Chinese Academy of Science , Beijing 100080 , China ;
2,3. Yanshan University , Qinhuangdao 066004 , China)

Abstract :The hot dip RE-Al coating on A3 steel was carried out by promotion flux method. The influence of ultrasonic field on the growth of surface layer of HDA RE-Al coating has been studied by MOM and SEM , and the growth of surface layer with time has been drafted. The results show that the RE-Al coating on A3 steel is composed of surface layer and transition layer. It has been found that the thickness of transition layer changes with time according to a parabola rule while the change of surface layer thickness dose not. There exist three stages in the growth of surface layer with hot dip time. First , the thickness of surface layer declines to a valley point , then increases to a peak value as second stage , and then declines again to a nearly constant value in third stage. The controlling factors of the thickness change with time are different at three stages. In first stage(I) the controlling factor is solidification-remelting of Al on Al-Fe interface , and in second stage(II) it is soaking-solidification , while in third stage is soaking of melted Al into specimen surface. Under the same hot dip conditions , the regularity of thickness growth of surface layer in ultrasonic field is similar to that without ultrasonic field , but the thickness of surface layer is thinner and the surface microstructure becomes more uniform.

Key words ultrasonic vibration field ; hot dip RE-Al ; surface layer ; dynamics

基金项目 :国家自然科学基金资助项目(50071066)

作者简介 :夏 原(1963-) ,男 ,博士 ,研究员 ; 收稿日期 :2002-06-19 ; 修订日期 :2002-12-31

过去,人们在研究浸铝层的生长动力学时大多是用过渡层的生长代替整个过程来描述,认为过渡层厚度的变化遵循抛物线生长规律。Sivan V^[1]在较为全面地研究了 Al-Zn 镀层厚度的变化过程后认为,随温度升高,热浸铝层的厚度逐渐减小;而随着时间的延长,浸铝层的厚度逐渐增加。也有学者^[2]认为,随温度和时间的增加,镀层厚度增大。实际上,钢材经热浸铝后的组织由表面层、过渡层和基体 3 部分组成^[3-5](图 1)。其中,表面层以 α -Al 固溶体为主并含有降温过程中形成的针状 FeAl_3 相^[6,7];过渡层是以金属间化合物 Fe_2Al_5 为主的白亮色锯齿结构,并含有少量 FeAl 相,构成横跨若干晶粒的粗大柱状晶体。

以前,往往将表面层和过渡层的生长过程混为一谈,这显然是不合理的。因为热浸铝钢的耐蚀性主要取决于在环境中表面层铝保护膜稳定性^[8,9]。表面层中的铝在很多情况下生成 3 种致密的氧化膜: α - Al_2O_3 、 β - Al_2O_3 、 α - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,正是这些氧化膜对镀层起到了最主要的保护作用;相比之下,过渡层对镀层的耐蚀性基本没有影响,故探讨热浸铝钢的耐蚀性时,只需考虑表面层的变化即可。

在合金的凝固过程中施加振动是改善其组织结构、提高力学性能的最有效方法之一。从 40 年代起,科学界开始重视研究振动效应对凝固过程的影响。早期采用的振动方式为频率较低的机械振动(只有几十赫兹),后来过渡到电磁激振,到近期逐渐发展到高频的超声振动。

超声振动影响合金凝固过程的作用机制主要在两个方面^[10,11]:①声空化效应。液体分子受到周期性交变声场作用,产生空化泡并闭合或消溃,形成局

部高温高压,从而出现局部高能量状态;②声流效应。超声场在液体内部产生声压梯度,最后在流体中形成环流。这两方面的共同作用不仅可以提高合金凝固过程中的形核率(从热力学角度),同时还导致固相界面局部破碎,增加了晶粒数量,从整体上使晶粒明显细化。此外,超声振动还对凝固过程起到组织均匀化和除气的作用。基于上述分析,同时考虑到热浸镀铝实质上是一个薄层凝固的过程,作者将超声振动引入到热浸稀土铝工艺中来,以期制备出性能优异的稀土铝镀层。下面将对超声振动热浸稀土铝镀层表面层厚度变化的动力学规律进行较深入的分析。

1 实验方法

试样选用 Q235 钢,其化学成分(质量分数,%)为 C 0.15, Si 0.12, Mn 0.48, S, P 0.05。试样尺寸为 50 mm × 10 mm × 10 mm。为方便吊挂,在试样上方钻 $\phi 2$ mm 的孔。试样表面经研磨、抛光。稀土铝合金成分(质量分数,%)为 Si 2.5, Ce 0.35, 余为 Al。热浸镀稀土铝是按如下的工艺流程进行的:首先在温度为 45 °C、含有表面活性剂(0.5% ~ 1.0%)的碱液中脱脂 20 ~ 30 min,然后用热水洗,常温下除锈,再经水洗后助镀,烘干后热浸镀稀土铝。热浸镀温度定为 710 °C。浸镀过程中严格控制提升速度保持 800 mm/min,并在表面溶剂完全熔化、呈透明状态时进行浸镀。采用的超声振动频率为 20 kHz,功率为 500 W。热浸镀过程中施加超声振动的时间为 1 min,必须在试样离开合金液之前结束振动。

制备试样时,首先垂直于镀层表面截取试样,用砂纸细磨后抛光。然后用酒精冲洗、吹干。采用混合酸水溶液侵蚀镀层,再用 4% 的硝酸酒精溶液轻蚀基体。热浸稀土铝镀层成分分析在 JXA-733 电子探针分析仪上进行,操作电压为 20 kV,电子束流为 2×10^{-8} mA。镀层的平均厚度由 OLYMPUS-PM3 型光学显微镜多点观测得出。

2 结果与讨论

图 2 为镀层截面的扫描电镜照片。可见,镀层由表面层和过渡层组成。在同一浸镀条件下,经超声振动处理后镀层的表面层明显变薄。图 3 为超声振动处理和常规处理时稀土铝镀层的厚度随时间的

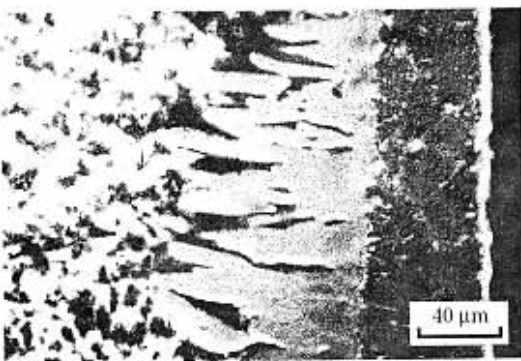
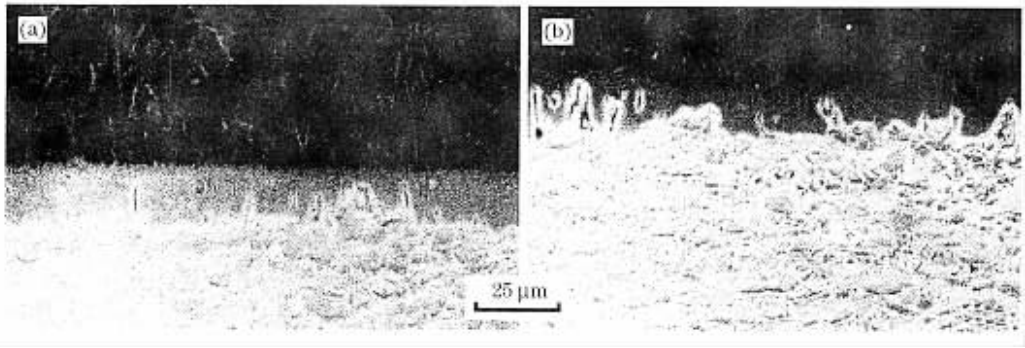


图 1 A3 钢于 720 °C 热浸铝 6 min 后的截面组织

Fig.1 Cross-section of A3 steel aluminized at 720 °C for 6 min



(a) 常规处理 ; (b) 超声处理

图 2 超声处理和常规处理镀层的截面形貌

Fig.2 SEM photograph of hot dip RE-Al with and without ultrasonic treatment

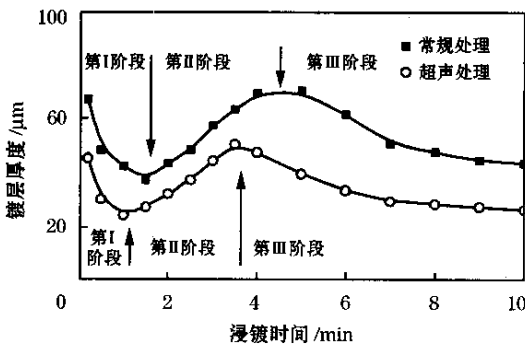


图 3 超声处理和常规处理稀土铝镀层的厚度随时间的变化曲线

Fig.3 Film thickness as function of time during hot dip RE-Al coating

变化曲线。可见,超声振动处理时表面层厚度的变化规律与常规处理时相似,只不过超声振动处理后表面层厚度减小。纵观整个表面层厚度变化的过程可以发现,表面层厚度随时间的变化经历了最初下降至谷值,然后逐渐升高到峰值,继续延长浸镀时间,表面层厚度又下降至某一稳定值的 3 个阶段。从图 3 亦可看出超声振动处理对上述谷及峰的数值和位置的影响。同一浸镀条件下,超声振动处理浸镀试件表面层较薄,其谷值和峰值较低,且出现的时间缩短。下面对实验结果进行分析。

熔融的稀土铝合金液能够粘附在试件表面,主要是通过两种方式完成的:第一种方式被称为凝固-融化方式。试件浸入稀土铝合金液的初期,由于试件表面温度很低,它吸收镀液的热量后使镀液很快凝固成固体包在试件表面,形成硬壳。随着时间的延长,镀液温度传递给已凝固的硬壳,使硬壳逐渐熔

化,其厚度也逐渐减小。这就是浸镀初期,表面层厚度随时间的延长逐渐减小的原因。由于超声振动可在界面产生局部升温,提高了镀液的流动性,因此其谷值较低。这个阶段即第 I 阶段,第二种方式被称为浸润-凝固方式。以这种方式形成表面层时,下述两个因素起了重要作用:①镀液的粘度;②试件离开镀液后的降温速度。镀液的粘度越大,浸润粘附于试件表面的镀层越厚,而且试件离开镀液后,镀液下落的速度越慢,这样就会形成较厚的表面层。第 II 阶段中,由于硬壳消失,试样表面的铁原子溶解到镀液与基体的界面处。

图 4 为不同浸镀时间条件下浸镀层与过渡层界面处铁含量的 EPMA 测定结果。可以发现,常规热浸镀稀土铝的情况下,浸镀 1 min 时,界面铁含量为 0.7%,而浸镀 4~5 min(对应图 3 的峰值)时,铁含量为 3.3%,提高了近 5 倍。浸镀时间超过 6 min 后,铁含量的变化幅度减小,在 5.0%~5.7% 的范围内变化。而施加超声振动的热浸镀则使镀层表面层铝-铁界面处的铁含量降低。浸镀时间超过 5 min 后,铁含量变化较小。这体现出超声振动的均匀化作用。

图 5 为超声振动在界面处产生束流的搅拌行为示意图。可见,热浸镀初期界面处铁的浓度较低,超声束流的搅拌作用不大。时间延长至 5 min 后,超声振动使界面处铁的浓度均匀化在 4% 左右。可以说,超声振动对界面处铁浓度的影响是由振荡产生的均匀平衡,而无超声场时则表现为铝、铁的扩散。

文献 [12] 报道,温度一定时,铝液中铁含量越高,其粘度越大。但当铁含量达到饱和时,粘度增加的趋势会减弱。第 II 阶段正是由于粘度的作用,稀

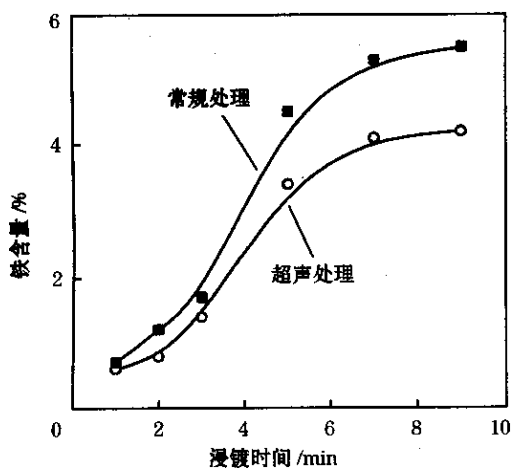
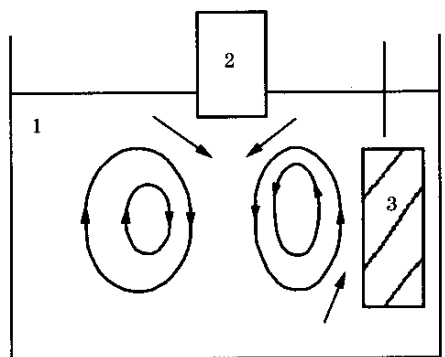


图 4 界面处铁含量与浸镀时间的关系

Fig.4 Fe concentration in surface layer vs HDA time



1—熔融稀土铝合金；2—变幅杆；3—试件

图 5 超声波在合金液中的声流

Fig.5 Ultrasonic streams in liquid Al-alloy

土铝合金液以浸润-凝固的方式粘附到试件表面,表面层厚度随浸镀时间的延长而增加。

在第Ⅲ阶段,随着浸镀时间的延长,试件心部的温度与表层逐渐趋于一致。在试件提出镀液后,试件表面的镀液不会马上凝固,而是借助试件心部向表层传递的热量使表面层中液态铝有一个向下流淌的过程。这样,浸镀时间越长,试件内部吸收的热量越多,表面层流淌下来的镀液量越大,最终表现为随时间延长,镀层厚度减小。分析图 4 可以发现,无论浸镀时是否加超声振动场,铝-铁界面处的铁含量总是随浸镀时间的延长而增加,表面层中含量较高的铁将严重污染镀液。因此,无论热浸镀稀土铝钢用于哪种场合,热浸镀时都应避开第Ⅲ阶段。即使用于高温环境,富铁也将影响其抗氧化性。

综上所述,表面层的厚度变化经历了凝固-重熔、浸润增厚、减薄趋于稳定的 3 个阶段。每一阶段厚度变化的控制因素不同,将其变化过程分为由凝固-重熔控制的第Ⅰ阶段,由浸润-凝固控制的第Ⅱ阶段和完全由浸润控制的第Ⅲ阶段。超声振动处理使表面层厚度均有不同程度的减小,这与超声振动场对固-液界面的影响有关。

3 结 论

(1) 超声振动热浸镀稀土铝层由表面层和过渡层组成。表面层厚度随浸镀时间的变化经历了先减小至谷值、然后增加到峰值、最后又减至稳定值的 3 个阶段。

(2) 表面层厚度变化的第Ⅰ阶段主要是稀土铝合金液凝固-重熔的过程,而第Ⅱ及第Ⅲ阶段则为稀土铝合金液与试件表面浸润及凝固的过程。

(3) 超声振动处理使镀层厚度减小,这与超声振动场对固-液界面的影响有关。

参考文献:

- [1] Sivan V, Roy S. Hot Dip Aluminum Coating[J]. Metal Finishing, 1978, 16(9):48-52.
- [2] Bahadur A, Mohanty O N. Structure Studies of Hot Dip Aluminized Coating on Mild Steel Materials[J]. Transactions JIM, 1991, 32(11):1053-1058.
- [3] 夏原,姚枚,李铁藩. Q235 钢热浸铝初期镀层行为组织结构的变化[J]. 金属热处理学报, 1998, 19(2):34-38.
- [4] Liang D. Hot Dip Galvanized Steel[J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1997, 34(10):1513-1518.
- [5] Li Ya-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. 热浸镀铝层的微观结构及形成机理[J]. 中国有色金属学报, 1997, 7(4):154-158.
- [7] 夏原,姚枚,张瑞平. A3 钢热浸镀铝层生长规律的影响因素[J]. 中国有色金属学报, 1996, 6(1):74-77.
- [8] Bergman D D. Corrosion Resistance of Type 304 Stainless Steel with Galvanic Aluminized Coatings[J]. Materials Performance, 1999, 7:32.
- [9] Mochizuki K. Recent Activities in Research of Coating[J]. Kawasaki Steel, 1999, 41(10):36.
- [10] 马立群,舒光冀,陈锋. 金属熔体在超声场中凝固的研究[J]. 材料科学与工程, 1995, 13(4):2.
- [11] Pan J, Yoshida M, Sasaki G, et al. Ultrasonic Insert Casting of Aluminum Alloy[J]. Scripta Materialia, 2000, 43:155.
- [12] 顾国成,刘邦津. 热浸镀[M]. 北京:化学工业出版社, 1988.