

## 扩散退火对球墨铸铁热浸镀铝组织的影响

赵霞,徐家文,马丽华,朱艳

(黑龙江科技学院材料科学与工程学院,黑龙江 哈尔滨 150027)

**[摘要]** 为了研究扩散退火对铸铁热浸镀铝工艺的影响,以球墨铸铁为基体进行热浸镀铝,对浸镀层截面进行了形貌观察(SEM)、能谱分析(EDS)和衍射分析(XRD),分析了扩散退火对镀层组织的影响。结果表明:浸镀层由表面富铝层及扩散层构成,富铝层包含降温形成的针状  $\text{FeAl}_3$  相,扩散层由  $\text{FeAl}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  相组成,形状如舌状指向基体。850℃ 扩散退火,随扩散时间的延长镀层组织结构明显变化。试验结果表明:耐热用热浸镀铝件在使用前进行扩散退火处理是可行的。

**[关键词]** 球墨铸铁;热浸镀;扩散退火;镀铝

**[中图分类号]** TG174.443

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2008)05-0015-02

## The Influence of Diffusion Annealing on the Organization of Hot-dipped Aluminum Coating on the Ductile Iron

ZHAO Xia, XU Jia-wen, MA Li-hua, ZHU Yan

(School of Materials Science and Engineering, Heilongjiang University of Science and Technology, Harbin 150027, China)

**[Abstract]** To research the influence of the diffusion annealing on the hot-dipped aluminum (HDA) on the cast iron, the HDA was taken on the ductile iron substrate. The cross-section of the coating was investigated using SEM, EDS and XRD. The effect of diffusion annealing on the structure of coating of HDA was studied. The results show that the hot-dipped coating consists of outer aluminum layer and inner diffusion layers. The former consists of the spiculate  $\text{FeAl}_3$  phase which formed by the temperature deduction and the latter is composed of the lingulate  $\text{FeAl}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  phases which embedded the substrate. Diffusion annealing was taken at 850℃, the structure changes apparently with increasing of the diffusion annealing time. The investigations indicate that resistance hot workpiece should be diffusion annealed before being used.

**[Key words]** Ductile iron; Hot-dip; Diffusion annealing; Al plating

## 0 引言

目前,人们对钢热浸镀铝的研究甚多,而对铸铁热浸镀铝的研究还不多见。这是因为铸铁与钢不同,铸铁在化学成分上含有较高的碳与硅,这两个元素阻碍着铝的渗入,此外,铸铁中的石墨也增加了热浸镀铝工艺困难。铸铁热浸镀铝后,渗铝层的组织、成分不均匀,有一定脆性,机械性能也不佳。因此,铸铁工件热浸镀铝技术尚未成熟。对铸铁浸镀件扩散退火有利于渗铝层的组织、成分均匀化,还能使脆性降低和机械性能得到改善<sup>[1-2]</sup>。为此,本文对球墨铸铁热浸镀铝后进行扩散退火,总结扩散退火过程中镀铝层组织的变化规律,研究扩散退火对热浸镀铝镀层的影响,对球墨铸铁热浸镀铝工艺进行基础性研究。

## 1 试验方法

试验选用熔剂法进行球墨铸铁热浸镀铝。热浸镀铝工艺流程为:除油→除锈→助镀→烘干→铝液浸镀→冷却。浸镀温度 780℃,保温时间 10min,提升速度为 1 000mm/min。

扩散退火工艺为:退火温度 850℃,退火时间分为 1h、3h、5h 三组。

采用 XJB-1 型金相显微镜和 MX-2600FE 型扫描电镜观察镀层的组织形貌,利用北京大学生产的 XD-2 X 射线衍射仪分析镀层的相组成。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 热浸镀铝层的组织与结构

图 1 为热浸镀铝镀层截面线扫描能谱图,从图中可以看出,热浸镀铝后在基体球墨铸铁上其镀层分为 2 层,上层为灰黑色,厚度较厚,约 500μm,能谱表明其主要化学成分为 Al;下层为灰白色,厚度较薄,约 50μm,与基体紧密相连,形成良好过渡状态,

**[收稿日期]** 2008-07-03

**[基金项目]** 黑龙江科技学院科技基金项目(06-13);黑龙江省教育厅科学技术研究项目(11511351)

**[作者简介]** 赵霞(1980-),女,黑龙江东宁人,讲师,硕士,研究方向为热浸镀铝。

能谱表明其主要化学成分为 Fe 和 Al。

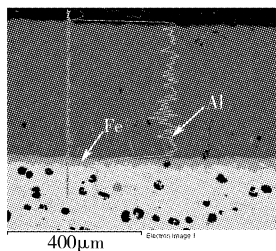


图1 热浸镀铝镀层截面线扫描能谱

Figure 1 Line distribution curves of element on cross-section of HDA

为确定热浸镀铝镀层物相,对镀层进行 X 射线衍射分析。经镀层的 X-射线衍射图谱及各衍射峰的标定结果,可确定镀层中的主要成分为 Al、 $\text{FeAl}_3$  和  $\text{Fe}_2\text{Al}_3$  三相,这与文献[3]的研究结果一致。结合线扫描分析结果,可以确定镀层的表层为富铝层(图1中灰黑色部分),与球墨铸铁接触的内层为金属间化合物层,即扩散层(图1中灰白色部分),由  $\text{FeAl}_3$  和  $\text{Fe}_2\text{Al}_3$  组成。由扫描电镜高倍观察可见富铝层中含有针状物质,如图2所示,结合 EDS 分析结果(见表1)及镀层形成机理,浸镀时铝液中熔有一定量的铁,Al、Fe 相互扩散降温时在富铝层中存在  $\text{FeAl}_3$  相。由此可以确定,富铝层中针状物质是  $\text{FeAl}_3$  相。

表1 镀层截面成分分析(质量分数 %)

Table 1 Composition of HDA coating

测定部位	Al	Fe
针状物质	63.70	36.10

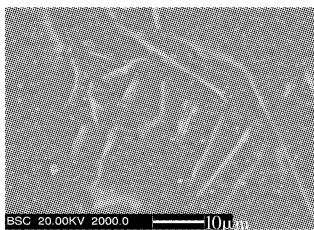


图2 针状物质 BSC 照片

Figure 2 The BSC of spicular in coating

综上所述可知,镀层由表面富铝层及扩散层构成,富铝层包含降温形成的针状  $\text{FeAl}_3$  相,由  $\text{FeAl}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{Al}_3$  相组成,扩散层形状如舌状指向基体,如图3所示。

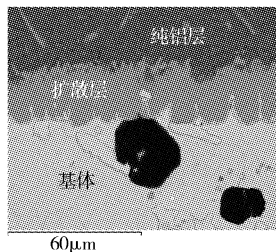


图3 热浸镀铝断面形貌

Figure 3 The cross-sectional morphology of the HDA

## 2.2 扩散退火对热浸镀铝层组织的影响

对镀层作 SEM 分析,图4为扩散退火后热浸镀层线扫描能谱图。从图4中可以清楚地看到,随着扩散时间的延长,镀层较之扩散退火前镀层厚度先下降又增加,随后又下降,镀层组织全部转变为扩散层。如图4a所示,扩散1h后,富铝层迅速烧损几

乎全部消失转变为扩散层,可以清楚看到镀层中的空洞和1条较宽的裂纹,镀层厚度约为  $250\mu\text{m}$ ;扩散3h后,如图4b所示,裂纹细化并转移到浅表面,扩散层厚度明显增加,约为  $300\mu\text{m}$ ,此时镀层的厚度最厚;扩散5h后,如图4c所示,镀层厚度反而下降,约为  $225\mu\text{m}$ ,但空洞减小、裂纹愈合,表面测得  $\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化膜,镀层质量最佳。镀层组织和厚度的这种转变是由于在退火过程中铁、铝原子的相互扩散,使扩散层向基体内部和向纯铝层扩散生长,扩散退火3h,外表层由纯铝和少量的针状  $\text{FeAl}_3$  转变为  $\text{Fe}_2\text{Al}_3 + \text{FeAl}_3$  组织,完成扩散层长大,镀层全部转变为扩散层。随着扩散退火时间继续延长,镀层中  $\text{FeAl}_3$  组织的形成为氧的传输提供了有利的扩散通道,环境中的氧直接进入内层,即使内层中  $\text{FeAl}_3$  的抗氧化性好,但  $\text{FeAl}_3$  一般为平行排列结构,它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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  等氧化物。随时间延长,氧在内层积累形成了氧化膜,扩散退火5h,由于镀层过度氧化,有一部分脱落导致镀层减薄,此时镀层的抗高温氧化性下降。

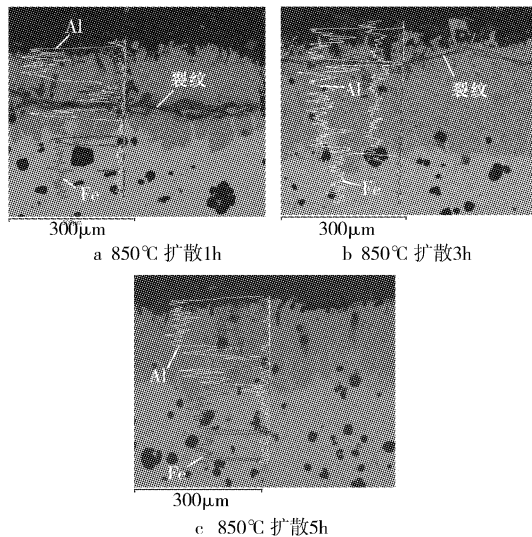


图4 扩散退火后热浸镀层线扫描能谱图

Figure 4 The SEM spectra of the HDA by diffusion annealing

热浸镀铝镀层一般具有较高的抗高温氧化性能,通常认为,在高温氧化腐蚀过程中主要经历3个阶段,即氧化初期、暂态氧化阶段和稳态氧化阶段<sup>[4]</sup>。在氧化初期和暂态氧化阶段镀层表面没有生成致密的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化膜,此时镀层的抗高温氧化性能较差。进入稳态氧化阶段,致密的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化膜逐渐形成并达到一定的厚度,此时镀层显示出优越的抗高温氧化性能。因此,耐热热浸镀铝件在使用前,进行一定温度和时间扩散退火处理,使其镀层组织全部转变为扩散层,镀层中空洞减小、裂纹愈合,表面获得具有抗氧化腐蚀的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化膜屏障,这样使用效果较佳。这与美国材料实验协会 ASTM A676-80 规定耐热热浸镀铝钢需经扩散退火处理才能使用的观点相似<sup>[5]</sup>。

## 3 结论

1) 球墨铸铁经热浸镀处理后,浸镀层由表面富铝层及过渡层构成,富铝层包含降温形成的针状  $\text{FeAl}_3$  相,过渡层由

(下转第32页)

征吸收峰。谱线 2 为 MA 改性  $\text{MoS}_2$ , 在  $2\,920$ 、 $2\,851\text{cm}^{-1}$  附近出现  $-\text{CH}_3$  的伸缩振动吸收峰, 在  $2\,739\text{cm}^{-1}$  附近出现  $-\text{CH}_2-$  的伸缩振动吸收峰;  $1\,612\text{cm}^{-1}$  附近的酯羰基,  $1\,196\text{cm}^{-1}$  处  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  的不对称伸缩振动峰和  $1\,129$ 、 $1\,090\text{cm}^{-1}$  处  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  的对称伸缩振动峰都是酯基 ( $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ ) 的吸收峰, 表明马来酸酐与  $\text{MoS}_2$  作用生成了离子键, 达到了表面既有亲油的酯基和双键官能团, 又有化学键的改性目的<sup>[13]</sup>。

## 2.7 改性 $\text{MoS}_2$ 的 XRD 谱图

图 5 是改性前后  $\text{MoS}_2$  粉体的 XRD 谱图。由图 5 可以看出, 所有样品基线十分平整, 在  $2\theta$  为  $10^\circ\sim 80^\circ$  间显示多重衍射峰。在  $2\theta$  为  $14.4^\circ$ 、 $39.6^\circ$ 、 $49.8^\circ$  处均出现特征衍射峰。XRD 谱表明: 改性样品的各个衍射峰与未改性样品基本一致, 无新的衍射峰出现, 仅是衍射峰强度有所改变, 说明改性样品保持了原样品完整的体相结构, 晶体结构未发生改变<sup>[14]</sup>。这是因为在单一改性体系中, 改性剂只键合在颗粒表面, 因而获得其它的晶型是不可能的。

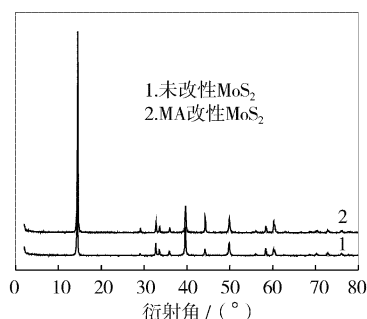


图 5 改性前后  $\text{MoS}_2$  的 XRD 谱图

Figure 5 XRD spectra of  $\text{MoS}_2$

## 3 结 论

1) 采用马来酸酐 (MA) 对  $\text{MoS}_2$  粉体进行表面改性, 改性后  $\text{MoS}_2$  粉体在非极性溶剂中的分散稳定性提高, 其悬浮液的浊度从 215 提高到 234, 活化指数从 0.42 提高到 0.8, 吸油量从  $0.68\text{mL/g}$  降低为  $0.31\text{mL/g}$ , 透水时间延长, 改性  $\text{MoS}_2$  粉体的亲油性提高。

2) 通过机理探讨得出了 MA 改性  $\text{MoS}_2$  粉体的包覆模型, 并采用 FT-IR、XRD 对改性前后的  $\text{MoS}_2$  进行表征, 结果表明  $\text{MoS}_2$  粉体粒子表面成功地被改性剂分子包覆, 将其加入复合材料中, 有利于  $\text{MoS}_2$  粉体在聚合物基体中的分散, 改善其与聚合物之间的界面相容性, 提高亲和力, 从而改善复合材料的性能。

### [参 考 文 献]

- [1] 刘欣萍, 肖荔人, 许兢, 等. 无机粉体改性塑料的研究进展[J]. 应用化工, 2006, 35(12): 952-958
- [2] 孙水升, 张玲, 李春忠, 等. 纳米碳酸钙性质对聚氯乙烯复合材料界面及性能的影响[J]. 化工学报, 2005, 56(11): 2 233-2 239

- [3] 刘维民. 纳米颗粒及其在润滑油酯中的应用[J]. 摩擦学学报, 2003, 23(4): 265-267
- [4] Rabin Bissessur, Robea I Haines, Dean R Huthings, et al. Intercalation of a pendant-arm tetraaza-macrocyclic into molybdenum disulfide[J]. Chem Commun, 2001, 258: 1 598-1 599
- [5] Benavente E, Santa Ana M A, Mendizbal F, et al. Intercalation chemistry of molybdenum disulfide[J]. Coord Chem Rev, 2002, 224: 87-109
- [6] 胡坤宏, 胡献国, 邵国泉. 二硫化钼纳米微粒及其单层悬浮液的制备[J]. 安徽化工, 2007, 33(1): 38-40
- [7] 裴小科, 林碧洲, 张进飞, 等. 铝柱撑二硫化钼的制备及其催化氧化性质[J]. 无机化学学报, 2005, 21(3): 357-362
- [8] 赵家政, 徐洮, 张春和, 等. 二硫化钼的电子显微分析[J]. 摩擦学学报, 1995, 15(1): 83-89
- [9] 石维佳, 张而耕, 王宗英, 等.  $\text{MoS}_2$  结构特点及润滑机理分析[J]. 沈阳建筑工程学院学报, 2000, 16(1): 62-64
- [10] 郭胜平, 吴伟端.  $\text{MoS}_2$  的夹层化学[J]. 中国铝业, 2004, 28(5): 41-45
- [11] 张治军, 马同森, 张天莉, 等. 表面修饰  $\text{MoS}_2$  纳米微粒的 XPS 研究[J]. 河南大学学报, 1995, 25(4): 41-45
- [12] 齐尚奎, 冯良波. 二硫化钼粉晶表面氧化机理研究[J]. 摩擦学学报, 1995, 15(1): 39-44
- [13] 蔡梦军, 陈建定. 马来酸单丁酯对纳米碳酸钙表面改性研究[J]. 化学世界, 2006, 47(12): 712-716
- [14] 唐艳军, 李友明, 胡大为. 纳米  $\text{CaCO}_3$  的改性、表面结构与流变行为研究[J]. 化学学报, 2007, 65(20): 2 291-2 298

(上接第 16 页)

$\text{FeAl}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{Al}_3$  相组成, 形状如舌状指向基体。

2) 在  $850^\circ\text{C}$  扩散退火, 随着扩散时间的延长镀层厚度先下降又增加, 随后又下降, 镀层组织全部转变为扩散层; 扩散退火 5h, 镀层质量最佳。

3) 耐热用热浸镀铝件在使用前增加扩散退火工艺, 可以提高浸镀件的抗高温氧化性, 降低其在使用初期, 由于表面形貌的转变导致镀层开裂及基体产生裂纹的可能性。

### [参 考 文 献]

- [1] Li W, Liu S, Huang Q, et al. Coating structure and properties of continuously hot dipped aluminized steelwire[J]. Materials Science and Technology, 2003, 19(8): 1 025-1 028
- [2] 丁庆如. 钢铁渗铝及渗铝钢的性能[J]. 腐蚀与防护, 1999, 20(11): 508-510
- [3] 赵霞, 梁维中, 徐家文, 等. 球铁浸镀微弧氧化陶瓷层的制备与组织分析[J]. 表面技术, 2008, 37(2): 16-17
- [4] 陈军. 合金层厚度对热浸镀铝件抗氧化性能的影响[J]. 表面技术, 2001, 30(6): 27-29
- [5] 李慧莉, 李国喜, 郑毅然, 等. 热浸镀铝钢的镀层结构分析[J]. 材料与冶金学报, 2004, 3(1): 51-53