

鋼 的 熱 浸 鍍 鋁

上海科学技术情报研究所

铜的热浸镀铝

上海科学技术情报研究所出版
新华书店上海发行所发行
上海科学技术情报研究所印刷

开本, 787×1092 1/16 印张, 3.25 字数, 81,000

1972年11月 出版

代号, 1634082 定价, 0.30 元

(只限国内发行)

毛主席语录

一个粮食、一个钢铁，有了这两个东西就什么都好办了。

对于外国文化，排外主义的方针是错误的，应当尽量吸收进步的外国文化，以为发展中国新文化的借镜；盲目搬用的方针也是错误的，应当以中国人民的实际需要为基础，批判地吸收外国文化。

36554/51

目 录

一、镀铝薄钢板的高温氧化性·····	(1)
二、镀铝薄钢板的成形性·····	(5)
三、合金层的龟裂与高温氧化·····	(9)
四、镀铝钢板上的疵孔和氧化铝的关系·····	(13)
五、镀铝钢板上的疵孔与钢板清洁度的关系·····	(17)
六、合金层的形成·····	(21)
七、钢材的合金元素对合金层的影响·····	(26)
八、铝液成分和钢材成分对镀铝钢高温氧化的影响·····	(30)
九、镀铝钢板的剩余应力·····	(35)
十、镀铝铸铁的抗氧化性和抗生长性·····	(39)
十一、镀铝钢的机械性能与测定·····	(42)

一、镀铝薄钢板的高温氧化性

一、序 言

为了提高钢铁的耐热耐蚀性,现正研究把铝镀在钢铁材料表面上的一些方法。其中,把钢铁材料浸渍在熔融铝液中的热浸镀铝法,从费用和技术上说都较为有利。热浸的镀铝钢,其表面上极薄的一层合金能够增进耐热性(抗高温氧化性)。用极软的薄钢板作为试验材料,把它浸渍在熔融铝液中,根据不同的浸渍时间及所生成的合金层厚度,同高温氧化现象联系起来,以研讨这种材料的耐热性,会因合金层厚度、材料的含碳量以及材料的厚度不同而发生变化。

二、试验方法

镀铝的材料是具有表1所示各种成分的软钢薄板。厚0.6毫米,压下量约为66%。经充分脱脂和酸洗后,放在约620℃的熔融了的助镀剂中进行约20秒钟的预热,随即浸在720℃的熔融铝液中,浸渍时间分为5秒钟、15秒钟、1分钟和3分钟,然后在空气中冷却。把这些试样在空气炉中加热到800℃~1,000℃,并保温一定时间后,用化学天平测定其增重,精度达到0.1毫克。为了防止合金层的剥离,加热与冷却进行得很缓慢(约1℃/分)。此外对表2中所示成分的不锈钢进行了试验。

表1 软钢薄板的化学分析(%)

碳	硅	锰	磷	硫	铜
0.04~0.1	0.01~0.08	0.3~0.5	0.02~0.04	0.03	0.08

表2 18-11不锈钢的化学分析(%)

碳	硅	锰	镍	铬	磷	硫	钼
0.09	0.77	0.87	11.20	17.88	0.023	0.009	1.20

三、试验结果及其研究

1. 合金层

图1示出浸渍时间与合金层厚度的关系。合金层厚度的增加率,随着浸渍时间的延长而迅速降低。这一合金层是 FeAl_3 ,在进行维氏(H_v)硬度测定时,使用到50克以上的载荷时,就发生龟裂。在做孔隙率试验(用孔隙率试剂试验法)时,发现其有相当多的孔隙率。因此,如下文所述,在高温氧化试验中,氧气会透过合金层中孔隙而达到合金层与基体钢材的交界处。

2. 氧化状况

图2示出,把含碳0.04%(简称L.C.)和含碳0.1%(简称H.C.)的材料,照上述几种浸渍时间进行浸渍后,在1,000℃的空气炉中加热时,氧化增重与加热时间的关系。不锈钢的这种试验结果也载入图中。一般地讲,合金层厚的试样比起合金层薄的来,其氧化增重少,可是含碳量低的试样除了浸渍3分钟的以外,都有氧化增重迅速上升的特点。特别是浸渍5秒钟的,加热二、三小时,氧化增重就急剧上升。合金层中的铝浓度较高(约60%),其中铝随着加热时间的延长而逐渐扩散到基体钢材内部(也发生一部分脱碳现象)。合金层薄的试样,由于其总铝量少,所以扩散层的铝浓度及硬度,如图3所示,相当迅速地接近基体钢材的硬度。

可是如果加热约2小时,则扩散层的铝浓度会因加热而降低到氧化能够迅速发生的限度,如再继续加热,则极其迅速的氧化会在试样的两面发生。图4示出,在1,000℃下加热1小时和4小时的场合,自表面起始的硬度分布,看来浸渍时间长的试样与短的相比,表面层的硬度较能经常地保持得高,迅速氧化也开始得非常迟。浸渍3分钟的试样正如图2所示,其氧化增重并不迅速增高。

含碳0.1%的试样如图2所示,其氧化增重比低碳(L.C.)的试样少,在加热30小时的情况下,看不出氧化增重迅速增加。铝在铁中固溶的时候,铁的 γ 区域变得狭隘,不容许碳的固溶。因此,碳就阻止铝的扩散,而在扩散初期,含碳0.1%左右的试样,其扩散速度(扩散常数)就会与含碳0.04%者没有两样。但是,受到压抑的碳会逐渐蓄积在扩散层与基体钢材间的边界上而阻止扩散,最后在基体钢材的中心会形成高碳的带状组织。如果达到这种状态,扩散就变得极慢,结果,材料的厚度在宏观上等于变薄了。因此,钢材的碳含量似乎再高些才好。另外,这种材料的耐热性可与不锈钢相等。

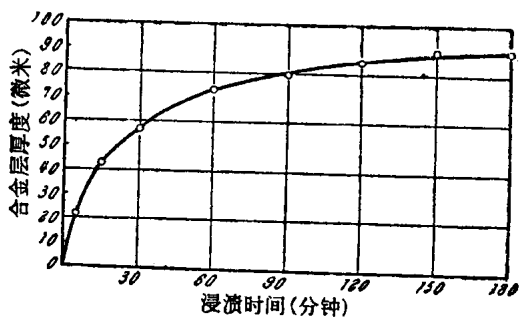


图1 合金层厚度与浸渍时间的关系($\times 75$)

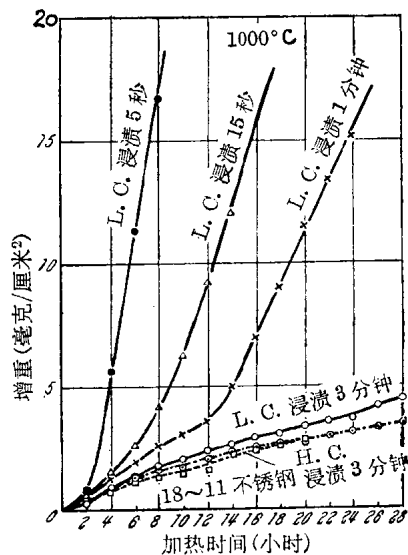


图2 增重与在空气中1000℃下加热时间的关系

L.C.……0.04%碳薄钢板

H.C.……0.1%碳薄钢板

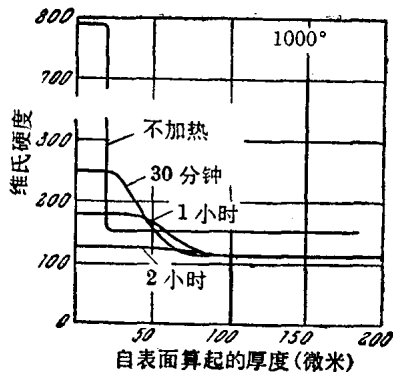


图 3 1000°C下加热后维氏硬度的分布(浸渍 5 秒钟的薄钢板)

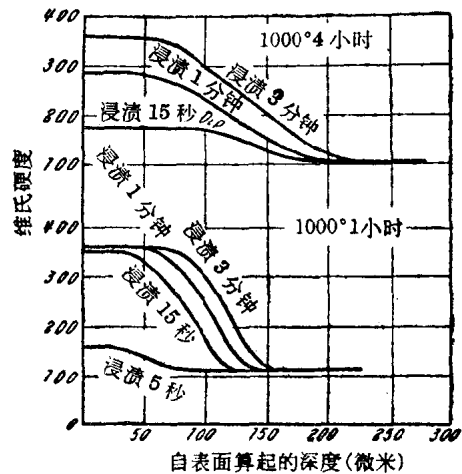


图 4 1,000°C下加热后的维氏硬度的分布(0.04%碳薄钢板)

表面的颜色随着加热时间的进展而从银灰色逐渐带红色，最后变成红褐色。以合金层和基体钢材的边界面为界，即使在合金层内部几乎不发生氧化的阶段，合金层也从内部逐渐氧化而出现了多数与边界面成直角的线状黑色部分。表面颜色的变化随着这种氧化的进展而显现出来，最后在外表面的各处发生了黑点。想来这是因为合金层有孔隙、氧的供给比较多的缘故。图 5 示出含碳 0.04% 的材料在 800°C 和 900°C 的温度下加热时增重与浸渍时间的关系。该图还表示基体钢材的加热结果，与不同的热浸时间镀铝的材料相比，其氧化是极其急剧的。在 800°C 的场合时，氧化增重的上升率极小，如果考虑到加热初期外表面铝层的氧化及合金层本身的氧化，就可判断 800°C 下这些材料的寿命是极长的。而且根据以上的研究，采用氧化增重急剧上升以前的时间为材料的寿命，是最妥当的。

3. 骤热骤冷的影响

把用热浸法制成的镀铝钢材进行骤冷骤热，则合金层会产生剥离。因此又做了下面的试验。把含碳 0.04% 的材料经过各种不同时间的浸渍后，把试样分成 2 组，都插入保持 900°C 的炉中，经过 10 分钟，然后把 1 组放在空气中冷却，另 1 组立即投入约 15°C 的水中，看它在冷却后有无剥离现象，如无剥离现象，则反复操作到有为止。结果，浸渍 5 秒钟的试样在第九次的水冷(加热时间共 90 分钟)和第十次的空冷(加热时间共 100 分钟)时开始发生剥离；浸渍 15 秒钟的试样在第十二次水冷(加热时间共 120 分钟)和第十七次空冷(加热时间 170 分钟)时开始发生剥离；可是浸渍 1 分钟和 3 分钟的试样直到第 40 次(加热时间共 6.5 小时)还不曾发生

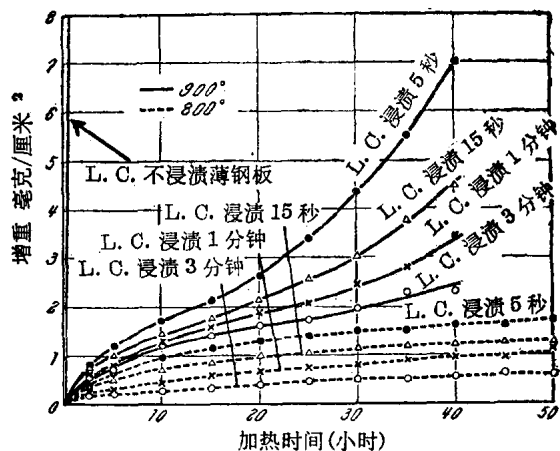


图 5 增重与在 900°、800°C 下加热时间的关系(0.04%碳薄钢板)

剥离。剥离的原因大约是：合金层和基体钢材的热膨胀之差所引起的热应力和氧化所引起的边界面粘合力的降低。合金层越薄，则热应力越大，可是从900℃的温度第一次进行水冷时并不发生剥离，说明了此时粘合力更大。随着加热时间的增长，氧化引起了边界面粘合力的降低，于是发生剥离。浸渍1分钟和3分钟的试样，其边界面的氧化和粘合力的降低都比较慢。可是连浸渍3分钟的，也会因在900℃加热9小时左右，而在边界面发生氧化，并有一部分合金层发生剥离。发生剥离的一面比另一面的氧化程度更深。这个试样是曾经避免骤热骤冷的试样，可是也还偶然发生这样的剥离，可见其粘合力极度降低。

4. 表面的铝层

浸渍在熔融铝中的试样表面，多少有些多余的铝层。铝层的厚度主要决定于熔融铝的温度和把试样提上来的方法。但是，铝层在加热到500℃以上时，由于向内部扩散，合金层厚度多少显出些增加的趋势。当把试样从熔融铝中慢慢地向上提出时，铝向下流，以致试样上铝层的厚度逐渐增厚，就造成试样下方与上端铝层厚度差异，因此，本试验为使厚度均匀，在把试样提上来后，随即用力反复加以挥动，结果，铝层厚度相差很小(10微米左右)。把带有极薄铝层的试样同把铝层完全磨掉而露出合金层的试样进行比较，结果，这样的铝层对于耐热性并无多大影响。当然，铝层对耐热性的影响除了决定于铝层厚度之外，还决定于加热速度。这种情况，还有待进一步研究。

四、小 结

用热浸法把含碳0.04~0.1%的厚0.6毫米的薄钢板镀铝，其耐热性如下：

(1) 浸渍时间越长，即合金层越厚，则氧化增重越少。

(2) 合金层厚度相同时，基体钢材的含碳量越高，就越会阻止铝的扩散而使氧化增重减少。因此，阻止铝扩散的一切措施都有利于镀铝材料的耐热性。含碳0.1%的材料在750℃浸渍3分钟，其耐热性几乎与不锈钢相等。

(3) 基体钢材薄的时候，表面的铝浓度保持于一定限度以上，因而耐得住长时间的加热。材料中的碳被逐渐推到内部，以致在基体钢材的中央形成高碳的带状组织。铝的扩散极难达到中央部分，其结果好似基体钢材变薄了一些而已。

(4) 如果加热温度是800℃左右，就不论浸渍时间长短如何，氧化增重和加热时间都不变，因而寿命极长。

(5) 骤冷骤热会使合金层易于剥离，合金层越薄的试样，这一倾向越严重。

(6) 表面的铝层会因加热而使合金层厚度增加。但如铝层薄，则对耐热性没有多大影响。

摘译自日本金属学会誌第19卷第7号(1955)

二、镀铝薄钢板的成形性

一、序 言

钢板上镀铝最简便的方法是热浸法。本试验使用此法试制镀铝薄钢板并研究其成形性。在把铝镀在钢板上的时候,产生一层以“Fe-Al”来表示的中间合金层。这个合金层对钢板的耐热性是必要的,但它既硬又脆,对钢板的成形性却是不利的。近来,以耐蚀性为主要性能的制品,用途日益扩大,因而镀铝钢的成形性便成为重要问题。本报告所述是通过深冲(Ericssen)试验来测定钢板材料的机械性能、浸渍后冷却速度、合金层厚度、制品在使用过程中的加热和加热方法等各种条件对成形性的影响如何。此外还对成形性的新的判断方法,和获得优良成形性的条件等进行了一些研讨。

二、试验方法

试样是用同一种钢材轧制成功的薄钢板,轧制过程的压下量分别为(A)约1.5~2%,(B)约33%,(C)约66%,这三种材料都用热浸法镀铝。

薄钢板试样 板厚 0.6 毫米

成分(%) 碳0.08 硅0.01 锰0.35 磷0.03 硫0.024~0.05

维氏硬度 (A)88 (B)205 (C)218

深冲值 (A)10.50毫米 (B)5.23毫米 (C)4.25毫米。

把这些材料的表面尽量洗涤干净后,放在保持于700℃的熔融助镀剂中进行20秒钟的预热,并作助镀处理。其次把试样浸在720℃的熔融铝液中,浸渍时间分5秒钟、15秒钟和1分钟三种,浸渍后作种种不同的处理并作成形性比较。另外,在熔融铝液中放入硅或钛作为中间合金层的抑制剂,并对一部分这样的制品也进行了试验。把深冲试验作为这样的复合金属的成形性鉴定方法,是不大适合的,所以使用了新设计的腐蚀法为鉴定方法。

三、试验结果及其研究

1. 材料轧制压下量的影响

把上述(A)(B)(C)三种材料热浸镀铝后,进行空气冷却和水冷,并把两种冷却条件下的深冲值绘成图1。据图,在铝液中浸渍到5秒钟以上的制品,其深冲值几乎同材料的轧制程度和浸渍时间不发生关系,可是这些制品的表面皴裂和剥离的程度有着显著的差异。即镀铝钢的深冲值与镀层的状况几乎没有关系,而与材料的机械性能有关。它的成形性的好坏,也就是表面皴裂和剥离等问题,在很大程度上是由镀层的厚度、硬度以及热应力所引起的龟裂等所支配的。因此,鉴定镀铝钢成形性的好坏,单靠深冲试验还不够,同时还要设法把合金层也考虑在内的试验方法。

2. 浸渍方法与合金层厚度的关系

对于成形性好坏大有影响的合金层厚度决定于浸渍温度、浸渍时间、铝液的成分、基体钢材的成分等。把浸渍温度固定为 720°C ，用冷却方法和浸渍方法等各种条件对合金层厚度的影响进行了研究。图2示出合金层和基体钢材的厚度同浸渍时间的关系。由于合金层厚度的增加大于基体钢材厚度的减薄，可见合金层是通过相互扩散而逐渐成长的。表面上的铝层厚度能通过浸渍方法调节为 $0.045\sim 0.06$ 毫米。其次，浸渍后水冷的试样比空气冷却试样的合金层厚度在浸渍5秒钟的条件下较薄5微米，在浸渍1分钟的条件下较薄10微米。其数值差距想来是由于在浸渍过程中所形成的合金的扩散依然在进行之缘故。不过，如果在浸渍方法上动些脑筋，则可能缩小差距。

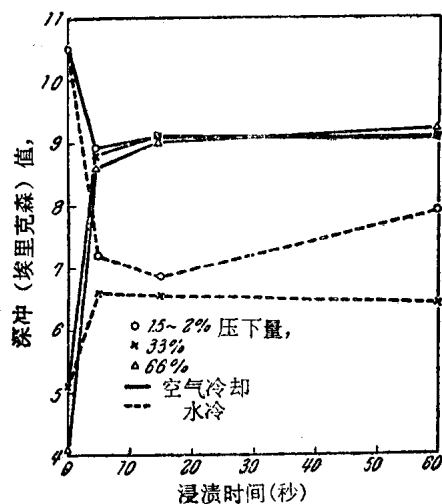


图1 材料的机械处理和浸渍时间对深冲值的影响

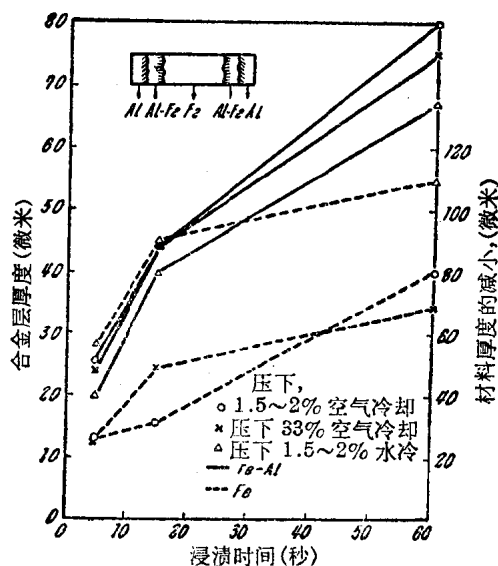


图2 浸渍时间对合金层和材料厚度的影响

3. 铝液成分和表面层的影响

在同一浸渍条件下，如果在铝液中加钛 0.1% ，则合金层厚度约减 10% ，努普硬度(マープ)约减 8% ，因此，对加钛的影响以及富于韧性的表面层的润滑效应对深冲试验的影响进行了研究。将空气冷却和水冷的镀铝制品的试样和把表面层磨掉的试样进行了比较，并把比较结果绘成图3。这样微小的加钛量和表面层厚度都显不出对深冲值有何影响。水冷试样的深冲值虽说略微高些，但这不是由于钛的影响，而似乎是由于浸渍温度是 820°C 适合于加钛的关系。图4是在 820°C 进行钛处理的制品的合金层厚度。其次，加硅对于改善成形性效果良好，而又操作简易，加硅量同合金层厚度的关系如图5所示。另外，对加硅量同硬度的关系也进行了研究。加硅有使硬度下降的显著作用。合金层厚度在 15 微米以下，就是说，加硅至 3% 以上，则成形性变好。

4. 热处理的影响

对浸渍15秒钟的平板和预先用深冲机压成凹进5毫米的凹板，研究了热处理造成的影响。考虑到镀铝凹板的性能和合金层的性能，把热处理温度选定为 330°C ， 410°C ， 800°C ， 900°C 和 $1,000^{\circ}\text{C}$ ，并把试样放进这几种温度的炉中保温1小时后随炉冷却，也就是进行骤热和缓

慢冷却。正如图 6 所示, 在加热至 $300\sim 800^{\circ}\text{C}$ 以前, 深冲值上升, 自 900°C 起则开始下降, 而凹板的值总比平板低。这大约是因为凹板的合金层预先有了龟裂, 易被高温氧化所损伤。其后又对浸渍15秒钟的平板和凹板进行以下三种试验: (1) 骤热缓冷, (2) 缓冷骤热和 (3) 缓热缓冷。这些试验都不曾因加热方法不同而看出什么差异。

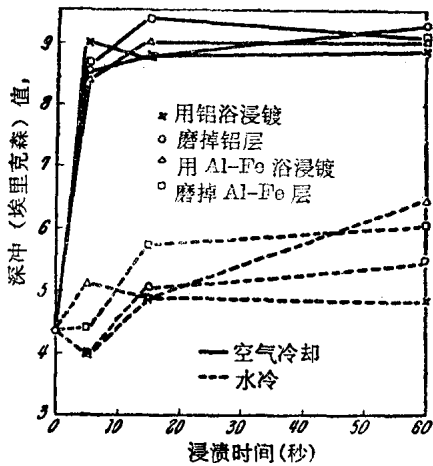


图 3 加钛(0.2%)和镀层对深冲值的影响

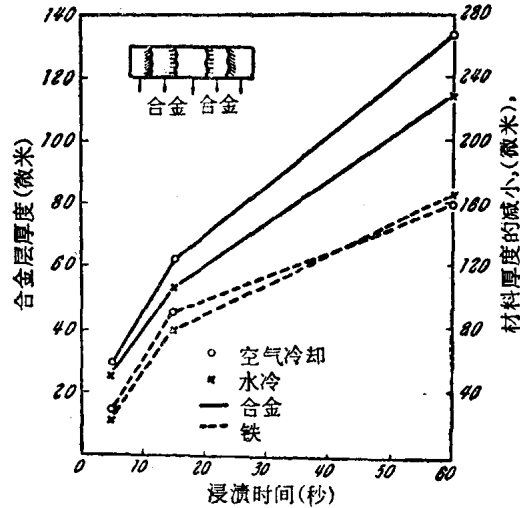


图 4 加钛0.2%和浸渍时间对合金层和材料厚度的影响

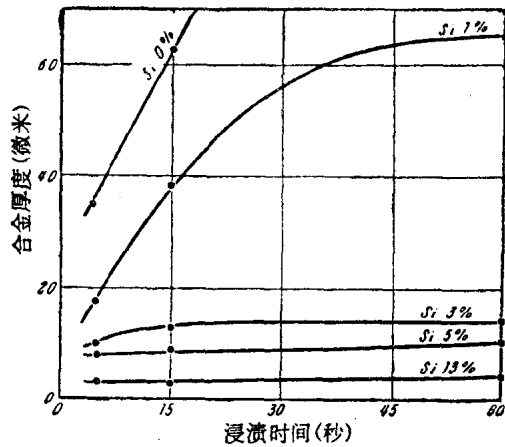


图 5 加硅和浸渍时间对合金层厚度的影响

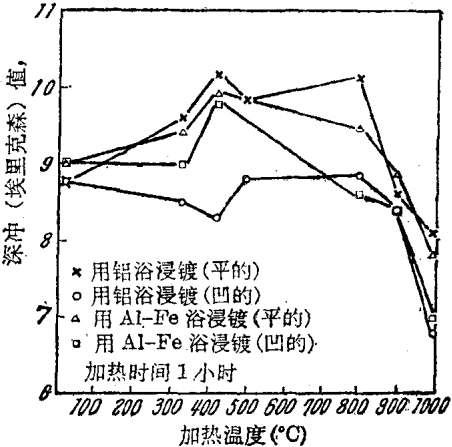


图 6 热处理对深冲值的影响

5. 表面破裂

观察表面破裂的程度, 可鉴定成形性。在深冲试验过程中, 每当试样的压凹深度增加1毫米, 就把它取出来观察一次。对基体钢材的轧制程度不同并无影响, 可是浸渍时间长的, 其表面破裂和剥离的程度总比浸渍时间短的严重, 水冷的总比空冷的严重。合金层厚度在10微米以下的试样, 在断裂之前几乎不发生表面破裂, 其成形性良好, 但是厚 $20\sim 25$ 微米的试样, 自压凹深度达到6毫米左右时起、厚 $40\sim 45$ 微米的自达到3毫米左右时起、厚 $70\sim 75$ 微米的自达到2毫米左右时起, 表面破裂就开始发生, 一直到断裂为止。加钛的试样有几乎相

同的倾向，加硅5%的则有优良的成形性。其次，对磨掉表面层的试样作了同样的观察，结果，有表面层，则有助于合金层的加固和防止脱落，但在表观上，表面皸裂似更严重。这是因为，既硬且脆的合金层缺乏弹性延伸，一受弯曲作用，合金层就首先产生龟裂，同时它与基体钢材的粘合面会产生局部的剥离，这就成为断裂的原因。表面的龟裂从内部上升，合金层的龟裂更为扩大。此时表面皸裂的样子类似于应力层(Stress coat)所引起的畸变，其次对水冷的和空气冷却的试样进行了比较，结果，合金层越厚则前者的表面皸裂越严重，厚度到了40微米以上，则两者间的差异更为显著。热处理的影响是：加热在500℃以下时外观无变化，加热在400℃以下时可在一定程度上防止表面皸裂，加热到500℃以上则皸裂严重，剥离也厉害。另外，加热到500℃以上的试样，其表面上的铝进行扩散，外表变成深灰色，温度越高则合金层的剥落越多，但不管加热方法怎样不同，皸裂都没有大的差异。

6. 成形性的新鉴定法

这种新的方法比较简便，就是能做定量分析的腐蚀法。此法把曾用深冲试验机任意使之变形的试样，以适当的腐蚀液(能使表层和钢铁层的腐蚀量之差尽量扩大的腐蚀液)使它腐蚀，并从深冲机行程和腐蚀量的曲线来进行鉴定。从图7可以看出一部分试验结果：浸渍时间越短，即合金层越薄的试样，成形性就越好。钢板材料浸渍前经过脱脂处理的，其成形性优良。

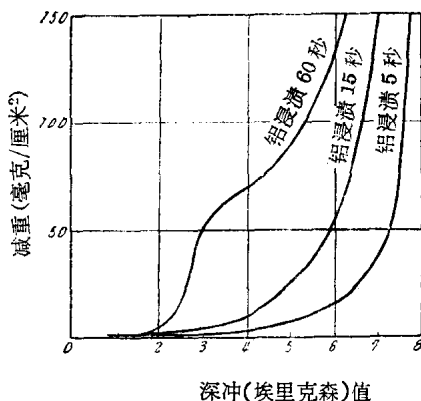


图7 在腐蚀试验中的减重

四、小 结

镀铝钢成形性的试验结果阐明了以下各点：

(1) 以另外使用一座助镀剂槽的热浸法制成的镀铝钢，在铝液温度为720~760℃的场合，即使改变基体钢材的轧制压下量、浸渍时间等，都看不出深冲值的差异，而表面皸裂以及合金层的龟裂和剥离现象却显著不同。

(2) 为了获得在断裂前不发生表面皸裂现象的、成形性优良的制品，必须把合金层厚度控制在5微米以下，最多不得超过10微米，倘使加硅以降低合金层的硬度，则须控制在15微米以下。因此就有必要使用抑制剂或调整浸渍时间，以控制合金层厚度。

(3) 调整作业速度，把浸渍时间控制在30秒钟以内，则加硅3%即可获得成形性充分良好的制品。加钛0.2%，对成形性和表面皸裂全无效果。

(4) 中间合金层厚度如果超过20微米，就不问有无韧性的表面层及其厚度如何，成形性总是不好的。

(5) 浸渍后立即冷却所用的方法不同，对制品的深冲值和表面皸裂都有很大影响，但对制品进行热处理时的加热方法的不同没有影响。

(6) 作为鉴定这种复合金属的成形性的一种新腐蚀法，进行了试验，并将一部分试验结果列入本报告中。

摘译自日本金属学会誌第20卷第3号(1956)

三、合金层的龟裂与高温氧化

镀铝钢板在冷却过程中合金层产生龟裂这个问题，向来没有引起重视。现就这种龟裂进行研究，并测得这种龟裂和耐热性之关系。

一、冷却时合金层所产生的热应力

钢、合金层、铝三层所构成之复合金属板其温度从 t_0 (750℃) 到 t (室温) 极缓慢冷却时，假定温度梯度可忽略，而作用在各层之作用力分别为 X 、 Y 、 Z 。各层的热膨胀率分别为 α_s 、 α_e 、 α_a ，且 $\alpha_s < \alpha_e < \alpha_a$ ，故在钢层作用着压缩力，在铝层作用着张应力。而合金层由于发生龟裂及因急冷而使龟裂增加，可以看做作用着张应力。若各层的杨氏模数、断面积分别是 E_s 、 E_e 、 E_a ； A_s 、 A_e 、 A_a ，则成立下式：

$$\begin{cases} -\alpha_s(t_0 - t) - \frac{X}{A_s E_s} = -\alpha_e(t_0 - t) + \frac{Y}{A_e E_e} = -\alpha_a(t_0 - t) + \frac{Z}{A_a E_a} \\ X = Y + Z \end{cases}$$

若作用在合金层之张应力为 σ_e ，从上式得：

$$\sigma_e = \frac{Y}{A_e} = \frac{E_e(t_0 - t) [(\alpha_e - \alpha_s) A_s E_s - (\alpha_a - \alpha_e) A_a E_a]}{A_a E_a + A_e E_e + A_s E_s}$$

由这个 σ_e 之大小即可判定在合金层所产生龟裂之多少。若 A_a 一定时，设 $A_s + A_e = A$ ，求 $-\frac{\partial \sigma_e}{\partial A_e}$ ，则这结果与 σ_e 符号相反。即假如表面的铝层之厚度一定时，合金层所产生龟裂随着合金层之厚度而减少。而 A_s 、 A_e 一定时，由于 $-\frac{\partial \sigma_e}{\partial A_a} < 0$ ，则表面铝层愈厚，龟裂也就愈少。尚且使用之钢板含碳量为 0.05%，几乎接近于纯铁，因此缓冷之情况或是如后述的水冷之情况下，比起热应力来，由于相变所致的体积变化都可认为是无关紧要的。

二、实验方法

1. 试样和浸渍方法

用和本书 I 同样镀铝之基体材料，试样大小为 $70 \times 35 \times 0.6$ 毫米。将此基体材料充分脱脂、酸洗后通过熔融助镀剂，在熔融铝液中浸渍一定时间。冷却有水冷、空冷、缓冷三种方式，缓冷如图 1 所示，在镍铬丝炉上放一高约 20 厘米之圆筒。试样以约每分钟 2 厘米之速度从圆筒中提升上来，炉中温度分布由图 1 看出，温度到 500℃ 左右试样之冷却速度是相当快的，如果冷却速度过慢，合金层中之铝向内部扩散，就不能判定龟裂量。

2. 龟裂量的定量比较法

对龟裂量(密度与大小)之定量比较用孔隙率试剂试验法是不适当的,故采用了如下之方法。即将镀铝钢板之表面的铝层用机械方法剥落(合金层极硬,所以这种操作很容易进行),露出合金层,并把这合金层放在30℃的25%硝酸溶液中浸渍1小时后测定腐蚀减量(毫克/厘米²时)。因纯铝和合金层在硝酸溶液中相当耐腐蚀,所以溶液通过龟裂浸入基体钢材时的腐蚀减量,就可以用来判定龟裂的多少。25%的硝酸溶液中纯铝之腐蚀量比起其他比例来要大些,但同时铁的腐蚀量在这种浓度的硝酸液中也最大(铁在40%以上的硝酸溶液中不易发生作用),并且铝之腐蚀量比铁之腐蚀量小得多。表面铝层之厚度从铝层去除前后之重量差可算出,可认为这种方法是最可靠的。

3. 耐热试验

为了探明龟裂量和耐热性之试验关系,把浸渍时间1分钟和3分钟之试样水冷和缓冷,将这些试样在900℃之空气炉中加热40小时,并测定氧化增重(毫克/厘米²)。

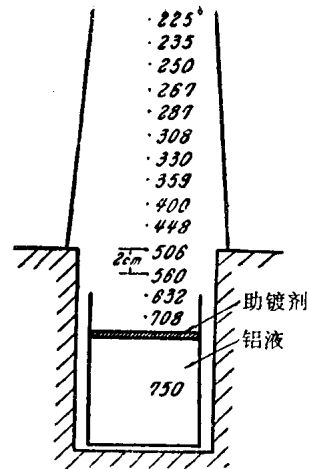


图1 试样缓冷时的炉温分布

三、实验结果

1. 合金层之厚度(浸渍时间)和冷却速度与龟裂量

图2表示腐蚀减量(龟裂量)与合金层之厚度(浸渍时间)和冷却速度之关系。龟裂量因冷却速度不同而有明显的差别,愈是急冷,则龟裂量愈多。合金层的厚度在100微米以上时,合金层厚度愈大则龟裂量愈少,而在合金层厚度小于100微米时龟裂反而随合金层的厚度减小而稍为减少。这种倾向愈是急冷的试样愈显著,可认为是冷却时试样内部温度梯度之影响。

按以上的腐蚀法来判定龟裂的多少时,不能忽视疵孔之存在。即对镀铝钢来说,除合金层之龟裂外,贯通合金层与表面铝层多少有点疵孔,腐蚀减量就是合金层与表面铝层以及少量的合金层本身的减量(0.23毫克/厘米²时)之和。而只有单独评价疵孔的影响(腐蚀减量)时,则可用表面极薄铝层时的腐蚀减量(0.087毫克/厘米²时),图3表示由于疵孔所致的腐蚀减量。

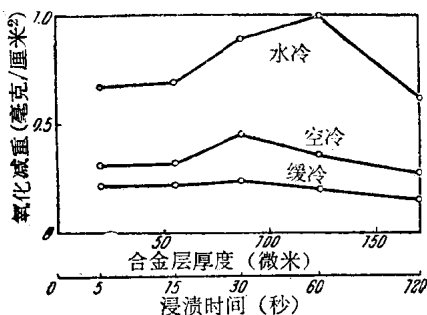


图2 冷却速度和合金层厚度(浸渍时间)对氧化减量(龟裂程度)的影响

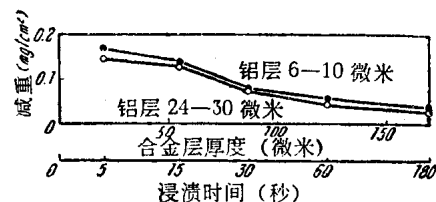


图3 氧化减量(疵孔程度)和合金层厚度(浸渍时间)的关系

2. 表面铝层的厚度和龟裂量

对以上之实验,若试样从熔融铝液中提升速度约为 40 厘米/秒时,表面铝层之厚度可达到较厚的 24~30 微米左右,但若提升速度慢至 1 厘米/秒,则表面铝层至 6~10 微米左右,由表面铝层厚度之变化可求得合金层之龟裂如何变化,结果如图 4 所示,可判定出合金层之龟裂,以表面铝层厚的为少。但 3 分钟浸渍时间两者之差变小,还有 5~15 秒之浸渍时间也比较少。

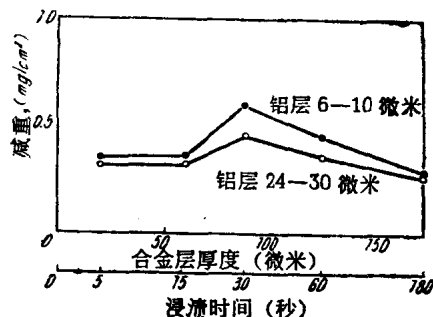


图 4 铝层厚度对氧化减重 (龟裂程度)的影响

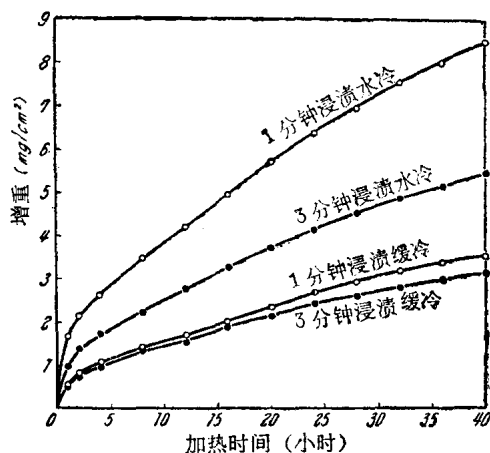


图 5 在 900°C 空冷下, 氧化增重与加热时间的关系

3. 龟裂对耐热性之影响

图 5 是将 1 分钟和 3 分钟浸渍后水冷和缓冷试样放在 900°C 空气中加热时, 氧化增重和加热时间之关系。图中表明水冷试样之耐热性明显地比缓冷试样差。1 分钟浸渍试样, 比起 3 分钟浸渍试样, 两者之差更为显著, 这是由于 1 分钟的浸渍试样比起 3 分钟之试样的龟裂量之差来得更大(图 2)。而在缓冷情况下, 900°C 40 小时之加热下, 对于 1 分钟浸渍试样(合金层之厚度约 123 微米)和 3 分钟浸渍试样(约 170 微米)之氧化增重看不到有显著的差别, 但水冷情况下两者的差别却相当大。即可认为基体钢材的厚度为 0.6 毫米情况下, 合金层之厚度为 150 微米时, 合金层厚度之影响并不显著, 相反龟裂之多少对耐热性的影响却相当大。

试样表面之状况与经过之加热时间结合起来进行观察, 1 分钟浸渍的水冷之试样, 由于数小时之加热, 沿着整个表面的龟裂产生氧化, 氧化所致的黑色氧化物层起。这种倾向随着时间增加而愈发激烈, 4, 0 小时加热后之表面状态更坏。3 分钟浸渍的水冷试样加热 15 小时, 开始有与前面同样之氧化, 但氧化进行得颇慢。与此相反, 缓冷试样经 40 小时加热后, 几乎看不到这种倾向, 由此可知氧化是沿着龟裂进行的。因此, 加热之氧化机理从图 6 可知大致如下:

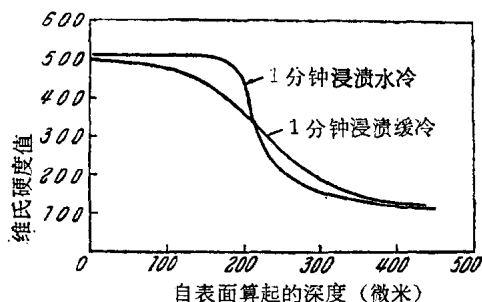


图 6 在 900°C 下加热 40 小时后维氏硬度分布。

在水冷情况下, 氧气通过大的龟裂能自由地到达合金层与基体钢材之间的交界处氧化基体钢材, 这种氧化逐渐向左右和内部扩散(更甚者也有向外表面扩散, 使氧化物隆起)。因此, 随着加热时间之增加, 在合金层与基材之间产生氧化层, 不只是在龟裂处存在, 且还逐渐向

其他部分扩散，这种氧化层阻止了合金层中铝向基材内部之扩散。这可由图 6 之硬度分布来说明，水冷试样之硬度分布在合金层与基材交界处急剧地下降，而相反缓冷试样因合金层的铝反而向基材内部扩散，故显示出缓慢下降。在龟裂少的情况下，如本书第一章所论述的那样，可认为阻止合金中铝向基材扩散，是使试样内部之铝保持高浓度来提高耐热性能的一种方法。但对水冷之试样如果有多数大龟裂的情况下，如前所述因氧化层阻止了铝扩散，由于通过龟裂而侵入之氧，而使铝浓度较低之基材反而会激烈的氧化。氧化以龟裂存在处为中心，向基材内部纵深发展使氧化量增加。

四、小 结

用热浸渍镀铝法，镀厚度 0.6 毫米之薄钢板，由于冷却中的热应力在合金层所产生的龟裂量的研究大致得出如下的结果：

(1) 冷却中冷却速度对合金层所产生的龟裂量影响很大，冷却速度大者，则龟裂量大。

(2) 合金层厚度在 100 微米以上时，合金层薄的则龟裂多，但在 50 微米以下时，相反却稍有减少。

(3) 表面铝层厚者龟裂少，即对同一浸渍温度来说，从铝液中提升速度快者，则龟裂少。

(4) 由于龟裂使氧侵到基材内部，故龟裂之多少对耐热性能有相当大之影响，龟裂少的则耐热性良好。对于耐热材料来说，希望合金层厚的好，但合金层达到某一程度以上厚度时，比起合金层厚度的影响来，则龟裂之影响更为重要。

(5) 基材为极软钢的情况时，对于合金层之龟裂来说，热应力之影响最大，如(1)式所示，作为复合材料来使用能很好地说明这一点。

摘译自日本金属学会誌第2卷0第4号(1956)

四、镀铝钢板上的疵孔和氧化铝的关系

镀铝钢板上的疵孔是有损于耐蚀性和耐热性的最大因素之一。本研究单就疵孔与铝液的缺陷——主要是与氧化铝的关系加以系统的研讨。

一、试验方法

1. 试样和浸渍方法

试样是与本书第一章相同的薄钢板,大小为约 $65 \times 40 \times 0.6$ 毫米。这是经过磨光的钢板,上面没有锈和其他缺陷,曾用 $0.4 \sim 0.6$ 左右的砂纸充分打磨并经充分脱脂。铝的纯度是99.7%。在镍铬丝的加热炉中放着一个内径为60毫米的刚玉系坩埚,把铝放在坩埚里,熔解到深约120毫米。本试验主要目的是把助镀剂浮在铝液的上面,而把试样穿过这层助镀剂浸渍到铝液中,并就这一方法进行研讨。所用试样是经过充分预热的新的钢板,所以几乎不受铝液中的气体、氧化物以及其他机械杂质的影响。另外,助镀剂是在 750°C 的浸渍温度下以一定的重量(50克)投入的,投入时十分注意把铝液上面的氧化铝量保持恒定。浸渍的试样每次以20片左右为限,免得它受到铝液中铁的污染。试样浸渍在铝液中时必须保持稳定,或者以每秒钟3次的频率使坩埚充分摇动。把试样从铝液中提出的速度是每秒钟约30厘米。

2. 使用的助镀剂

最初使用了由等量的KCl和NaCl混合而成(略成共晶组织)的助镀剂。这两种都是化学上稳定的物质(吸湿性小),熔解时流动性良好,而且价格低廉。熔点约为 667°C 。然而,这种助镀剂正如下文所述,对于氧化铝几乎没有熔解力,所以使用时在这里面加上了NaF- AlF_3 系的氟化物,最多时加到30%。图1是这种氟化物中的冰晶石的状态图。众所周知,冰晶石($\text{NaF}60\%$, $\text{AlF}_340\%$)是炼铝时熔解氧化铝所不可缺少的东西。

据人报告:冰晶石能在 $1,000^\circ\text{C}$ 下熔解约20%的氧化铝,而且这一熔解度随着 AlF_3 含量的增加而递降。本研究着眼于冰晶石和熔点极低(685°C)这一点,使用了NaF36%和 $\text{AlF}_364\%$ 的共晶组织的氟化物。表中列出所使用的助镀剂,其中的A助镀剂即使加入氟化物30%,也能在 750°C 下几乎全部熔解而变成透明的液体,至于B助镀剂,则虽加入20%,也能熔解到所剩无几,加入到30%以上则产生黑色沉淀而使助镀

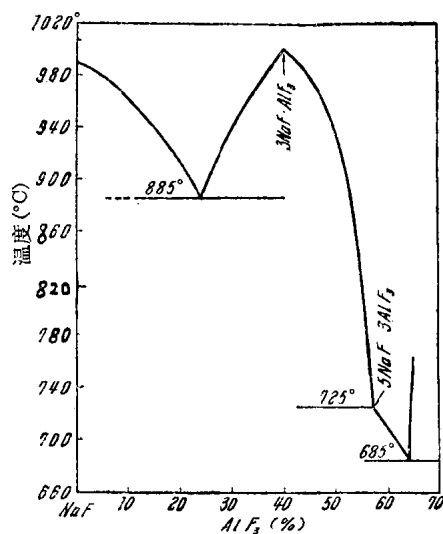


图1 NaF- AlF_3 系