

应用纳米锌粉及稀土的粉末渗锌技术研究

张 晶¹, 杨新岐¹, 姜海龙², 孙 莉²

(1.天津大学 材料科学与工程学院, 天津 300072; 2.天津市先知邦钢铁防腐工程有限公司, 天津 300402)

摘 要: 粉末渗锌过程是一种固态扩散反应, 具有扩散速度慢、冶金反应时间较长的局限性, 为此通过改变渗剂的尺寸将其升级到纳米量级, 研究了使用纳米锌粉及稀土后对传统粉末渗锌工艺的影响。试验表明: 采用纳米锌粉及稀土组成的渗剂对渗锌过程及渗层性能有较大改善作用, 其结果为研制开发一种新型低能耗、高效率的粉末渗锌工艺提供了基础。

关键词: 纳米; 粉末渗锌; 表面合金化

中图分类号: TG156.9

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2005)03-0031-03

Investigation on Sherardizing Process Using Nano Zinc Powder and Nano Rare Earth

ZHANG Jing¹, YANG Xin-qi¹, JINAG Hai-long², SUN Li²

(1. School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072 China; 2. Tianjin XZB Iron & Steel Anti-corrosion Engineering Limited Company, Tianjin 300402 China)

Abstract: The sherardizing is a solid state diffusing process with the limitation of lower diffusing speed and longer alloying reaction time. The influences of nano zinc powder and rare earth in the sherardizing materials on the conventional sherardizing technology were investigated through changing the size of ingredient to the degree of nano magnitude in this paper. It was shown that the sherardizing materials using nano zinc powder and rare earth were more beneficial to improve the sherardizing process and the performance of surface alloying layer. These results provided the foundation to develop a relatively new sherardizing technology with lower consumed energy and higher efficiency.

Key words: nanometer; sherardizing; surface alloying

0 引 言

真空粉末渗锌防腐技术是 20 世纪 90 年代后期发展起来的一项新型钢铁材料表面防腐技术, 与传统的镀锌工艺(如电镀锌和热浸镀锌)比较真空渗锌产品具有更好综合性能, 但粉末渗锌属于固相化学热处理过程, 具有扩散速度慢、冶金反应时间较长的局限性^[1~4]。

近年来, 纳米材料与技术的发展为改善传统工艺提供了新的途径^[5]。纳米材料是指在纳米尺度上制备的各种粉末材料, 当材料具有纳米尺度时产生许多新的性质, 如小尺寸效应、表面效应及量子尺寸效应等, 这将使金属材料的性能发生显著的变化。随着材料颗粒尺寸的纳米化, 导致颗粒比表面能增高、活性大、熔点明显下降; 另一方面随着纳米颗粒比表面能提高, 其热扩散速

率将大幅上升。另外, 在化学热处理中加入稀土元素可以对渗入过程产生一定的活化和催渗作用, 从而有效改善材料表面渗层组织结构和性能。

文中研究将纳米材料与技术应用于真空粉末渗锌工艺的可能性, 通过试验分析讨论了纳米复合粉末渗剂对粉末渗锌层结合强度、耐腐蚀性和耐磨损性能等的影响, 为研制开发出一种新型低能耗、高效率的粉末渗锌工艺提供了基础。

1 试验过程

1.1 渗锌剂配置

目前可能采用的纳米粉末渗剂有 3 类^[6]: 渗剂中组分材料均为纳米粉末(如 S2)、渗剂中组分材料的一种(或多种)为纳米粉末、添加纳米颗粒材料的复合粉末渗剂如(S3)。改进的纳米复合渗剂组成如表 1 所示。试验 3 种渗锌剂组成: S1 表示公司原来的渗剂(由锌粉 200 ~ 300 目 Zn+SiO₄ +

收稿日期: 2005-01-12; 修回日期: 2005-04-04

作者简介: 张晶(1981-), 女(汉), 天津市人, 硕士研究生。

$\text{NH}_4\text{Cl}+\text{Al}_2\text{O}_3$ 组成), S2、S3 分别表示采用不同比例材料配制的复合粉末渗锌剂。

表 1 纳米复合粉末渗锌剂组成

Table 1 Composing of ingredient using nano-composed powders

序号	渗锌剂组成
S2	纳米复合锌粉 + SiO_2
S3	锌粉(200 ~ 300 目)Zn + 纳米稀土 CeO_2 + SiO_2

为提高渗剂的均匀性和质量,对混合粉末进行了高能球磨处理。利用高能球磨处理可以使锌粉晶粒细化,制备成纳米结构锌粉末;另外将普通锌粉与纳米稀土 CeO_2 粉末混合进行高能球磨处理,可以制备出将 CeO_2 颗粒弥散均匀分布在Zn颗粒中的复合粉末,这将是组成纳米复合粉末渗锌剂的主要成分。

1.2 试样制备

为了探讨渗锌剂组成对粉末渗锌层厚度、硬度、耐腐蚀性及抗磨损等特性的影响^[6],对渗锌试样进行了金相组织、硬度、磨损、弯曲及相对腐蚀试验。试验所用材料为Q235 带钢,金相组织、硬度及磨损试样尺寸为 $24\text{ mm} \times 7\text{ mm} \times 5.5\text{ mm}$;弯曲试样尺寸为 $153\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 4\text{ mm}$;对比腐蚀试样尺寸为 $50\text{ mm} \times 25.4\text{ mm} \times 6\text{ mm}$ 。渗锌剂如表 1 所示,其余部分采用原配方。

1.3 试验过程

渗锌前先将试样进行酸洗,除去表面的氧化物并用丙酮除去油污等。将试样与不同配方的渗剂进行均匀混合放入密封容器进行加热、保温,温度在 $350 \sim 420$,保温 $2 \sim 4\text{ h}$,然后随炉冷却至室温^[6-8]。分别制备了 3 个相同尺寸的密封容器放置上述渗剂和试样,在相同工艺规范下进行渗锌处理。通过调整渗剂组成、渗锌加热最高温度和保温时间,分析这些因素对渗层厚度及性能的影响。

利用OLYMPUS-GX51 型光学显微镜进行金相组织检测和厚度测量,比较不同渗剂对渗层组织和厚度的影响。采用显微硬度计(Ernst Wetzlar, Germany)测量不同渗剂渗层的显微硬度(Hm)。将试样放置在 3 %硫酸(H_2SO_4)腐蚀液中保持一段

时间,利用天平称量试样腐蚀前后重量变化,比较不同渗剂的耐腐蚀性能。

2 试验结果及分析

2.1 金相结果分析

从图 1 和图 2 可以看出,添加了纳米稀土后渗层厚度与原来相比明显增加约 $30\text{ }\mu\text{m}$,将近 20 %,而且渗层均匀、细致其结构分为两层:接近基体表面的块状组织,为含铁 21 % ~ 27 %的 γ 层和在外层含铁为 7 % ~ 12 %的 δ 层组织, δ 层具有柱状晶结构并占有较大厚度。另外,S3 渗剂的渗层组织相对比较均匀^[2,3]。

2.2 显微硬度结果

表 2 为不同渗剂的渗层显微硬度测量结果。试验表明,渗层具有较高的硬度,接近基体的渗层部分最高显微硬度为 $587\text{ HV}_{0.2}$ 、最低为 $404\text{ HV}_{0.2}$,渗层表面最高显微硬度为 $279\text{ HV}_{0.2}$ 、最低为 $225\text{ HV}_{0.2}$,明显高于一般碳钢 $145 \sim 165\text{ HV}_{0.2}$ 的显微硬度值。完全用纳米锌粉的S2 渗剂渗层内部具有最高的显微硬度,而仅添加纳米稀土的S3 渗剂渗层表面显微硬度稍低为 $225\text{ HV}_{0.2}$,其余渗层的显微硬度基本一致。

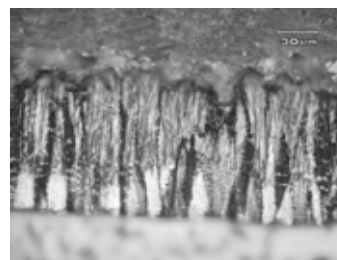


图 1 S1 渗层金相照片 $\times 500$

Fig.1 Metallograph of No.S1 alloying layer $\times 500$

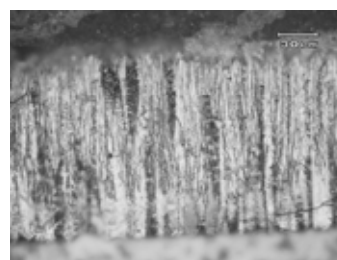


图 2 S3 渗层金相照片 $\times 500$

Fig.2 Metallograph of No.S3 alloying layer $\times 500$

表 2 不同渗层显微硬度的平均值HV_{0.2}

Table 2 The mean value of micro-hardness of different alloying layers

渗剂 渗层	HV _{0.2} 均值		
	内部	中部	外部
S1	407.7	309.3	279.7
S2	586.7	364.7	253.3
S3	404.0	329.0	224.7

2.3 渗层磨损试验

表 3 为各配方的渗层耐磨损试验结果(其中 1[#]、2[#]、3[#]的平均值为 3 个试样的平均值)。可以看出 :S2 渗剂渗层具有较低平均磨损体积 ,比原先水平降低了 12.4 % ;而S3 渗剂渗层具有最低的平均磨损体积 ,仅为原先的 68.6 % ;S2 和S3 渗层的磨痕深度与其它渗剂的渗层比较也相对较小。这说明S2 和S3 渗层具有最好的耐磨损性能。

表 3 不同渗层磨损试验结果

Table 3 The results of abrasion test for different alloying layers

渗剂 渗层	平均磨痕宽度 <i>b</i> 和深度 <i>h</i> / mm				平均磨 损体积 V/mm ³
		1#	2#	3#	
S1	<i>b</i>	1.888	2.010	1.918	0.137
	<i>h</i>	17.94	20.33	18.51	
S2	<i>b</i>	1.884	1.778	1.892	0.120
	<i>h</i>	17.86	15.91	18.01	
S3	<i>b</i>	1.728	1.754	1.618	0.094
	<i>h</i>	15.03	15.48	13.17	

2.4 腐蚀试验结果

表 4 表示不同渗剂的渗层在 3 %硫酸(H₂SO₄)中保持一段时间后腐蚀失重速率比较。可以看出 :S2 渗剂渗层具有较低的腐蚀失重速率 ,分别降低了 23.6 %和 15.5 % ;而S3 渗剂渗层具有最低的腐蚀失重速率 ,分别为 28.9 %和 22.3 %。

表 4 渗层在 3 %硫酸(H₂SO₄)腐蚀液中的腐蚀速率

Table 4 The corrosion rete of alloying layer in 3 % vitriol(H₂SO₄) corrosive solution

渗剂渗层	试样原重/g	减重 5 min/g	减重 15 min/g	5 min腐蚀速率/(g/m ² ·h)	15 min腐蚀速率/(g/m ² ·h)
S1	49.9685	0.7439	2.3478	2868.2	3017.4
S2	53.0774	0.6024	2.1042	2190.2	2550.2
S3	48.9459	0.5304	1.8290	2040.0	2344.8

3 结 论

(1) 纳米复合渗锌层的组织结构与传统粉末渗锌组织基本一致 ,包括接近基体表面含铁 21 %~ 27 %的γ层和在渗层外层含铁为 7 %~ 12 %的δ层组织 ;采用纳米锌粉可以提高渗层的硬度和耐磨损性能 ;

(2) 试验表明纳米稀土CeO₂对渗锌工艺具有较大提高和改善作用 ,如具有良好的催渗特性。性能改善的主要方面有显微硬度的增高、耐磨损性能的提高、耐腐蚀性能的增强。

从上述结果可知 ,添加纳米粉末的渗锌技术可有效改善原有技术的工艺特性 ,从而使粉末渗锌技术代替传统镀锌技术的更具可行性。

参考文献 :

[1] 顾国成 ,吴文森. 钢铁材料的防蚀涂层 [M]. 科学出版社 ,1987.
[2] (苏)利亚霍维奇. 孙一唐, 等译. 金属和合金的化

学热处理手册 [K]. 上海科技出版社 ,1986.
[3] 卢燕平 ,于福洲. 渗镀 [M]. 机械工业出版社 ,1985.
[4] 吴勇 ,李春燕 ,李立群, 等. 舰艇零部件真空渗锌的性能及应用研究 [J]. 热加工工艺, 2002(2): 45-50.
[5] 许并社, 等. 纳米材料及应用技术 [M]. 化学工业出版社 ,2004.
[6] 杨新岐 ,姜海龙 ,孙莉, 等. 纳米复合粉末渗锌防腐技术 [R]. 鉴定会文件登记号 :津 20040241 ,天津市科学技术委员会 ,2004.
[7] 李雁翔. 粉镀(渗)锌技术及其工业应用 [J]. 有色冶炼 ,1998(1):21-23.
[8] 郭庆珍 ,吴怀隶. 钢铁制件防腐蚀新技术 - 粉末镀锌 [J]. 矿冶 ,1995,4 (2):17-20.

作者地址 :天津市南开区卫津路 92 号 300072
天津大学材料学院 焊接教研室
Tel:(022)27405880(O); (022) 23241379(H);13312076573
E-mail: zhangjingtop@eyou.com