

文章编号: 1005—8893 (2002) 03—0033—04

HK 40 钢固体粉末渗铝的动力学研究^{*}

郑伯伟, 黄志荣

(江苏石油化工学院 机械化工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 对渗铝过程中可能发生的化学反应进行了热力学计算, 根据热力学原理及扩散理论, 研究了渗剂中铝原子向钢件表面传递的过程, 并导出了估算 HK40 钢渗铝动力学方程的计算方法, 应用此法计算所得的数值与实验结果基本吻合。

关键词: 固体粉末渗铝; 动力学分析; HK 40 钢

中图分类号: TG 156.8⁺⁶

文献标识码: A

自 1911 年 Van Aller 首次公开描述固体粉末渗铝法以来, 渗铝工艺有了不断的发展, 目前为止已发展了多种渗铝工艺。但至今人们对有关固体粉末渗铝处理工艺中渗层组织、性能影响的机理解甚少, 一般都是通过试验和调整确定工艺参数。为了提高工艺水平, 提高渗铝层表面质量以及对生产过程进行控制, 对渗铝过程作较深入的理论研究是很必要的。迄今为止, 国外在超级合金渗铝方面的研究做得较多^[1~3], 我国则还仅限于一些工艺试验, 理论探讨较少, 为此, 本文利用热力学原理对固体粉末渗铝的动力学进行分析研究, 这对强化工艺过程、改进工艺、改善渗层性能和提高生产效率都具有十分重要的意义。

1 实验方法

研究所用的合金为工业用 HK40, 试样的化学成份用等离子体发射光谱仪 (Vista—Ax) 分析, 其成份如表 1。加工成 10 mm×10 mm×3 mm 的

表 1 HK 40 钢的化学成份 %

C	Cr	Ni	Si	Mn	Cu	P	S	Fe
~0.4	24.8	21.1	0.75	1.1	0.027	0.010	0.053	余量

片状试样。试样用水磨砂纸从 180 #~600 # 经逐级磨, 最后用于丙酮中超声波清洗, 用冷风吹干后

进行固体粉末渗铝处理。

渗剂由供铝剂、稀释剂活化剂和少量添加剂组成。供铝剂为铝粉, 稀释剂为 Al_2O_3 (在使用前经 1 100 °C 锻烧 4~6 h, 以除去低熔点物质), 活化剂为 NH_4Cl 。将供铝剂、稀释剂和活化剂按一定比例充分混合均匀后作为渗铝用渗剂。

将经充分混合的渗剂与试样共置于用无缝不锈钢管焊制的渗罐中用耐火泥密封, 如图 1 所示, 将

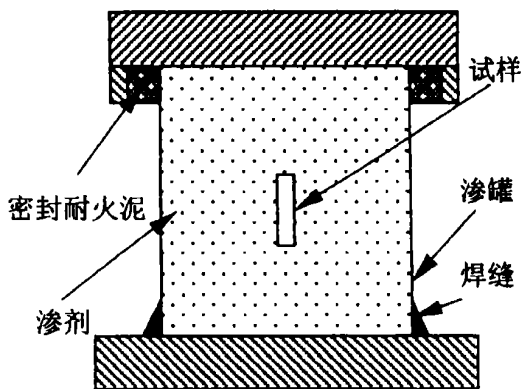


图 1 渗铝试样在渗罐中的位置示意图

密封好的渗罐首先置于 110 °C 干燥箱中干燥 4 h, 然后于 SX2—2—12 型箱式电炉中加热至 1 020 °C 进行渗铝处理, 炉冷至 500 °C 以下取出空冷。采用 FA 1004 型电子天平称重, XJG—05 型金相显微镜

* 收稿日期: 2001—11—20

基金项目: 上海市教育基金会曙光计划资助 (2000SG19)

作者简介: 郑伯伟 (1944—), 男, 上海市人, 副教授, 主要从事机械方面研究。

测量渗铝层深度。

2 实验结果与讨论

2.1 实验结果

1 020 °C 渗铝层的增重 (Δw) 和渗铝层深度 (δ) 与时间 (t) 的关系见图 2。将试验数据分别拟合成指数生长方程 $\Delta w = (kt)^{1/n}$, $\delta = (k't)^{1/n'}$ 得: 渗铝层增重数据拟合后得 $1/n = 0.51$, 而渗铝层深数据拟合后得 $1/n' = 0.48$ 。由此可见, 渗铝层生长动力学基本符合抛物线规律 ($n = 2$), 这说明在试验范围内, 渗铝过程受扩散控制。

2.2 讨论

2.2.1 渗剂中可能发生的化学反应

根据本试验所用的渗剂, 在渗铝温度下可能发生的反应及反应的标准自由焓的变化, 经热力学计算结果列于表 2 中。

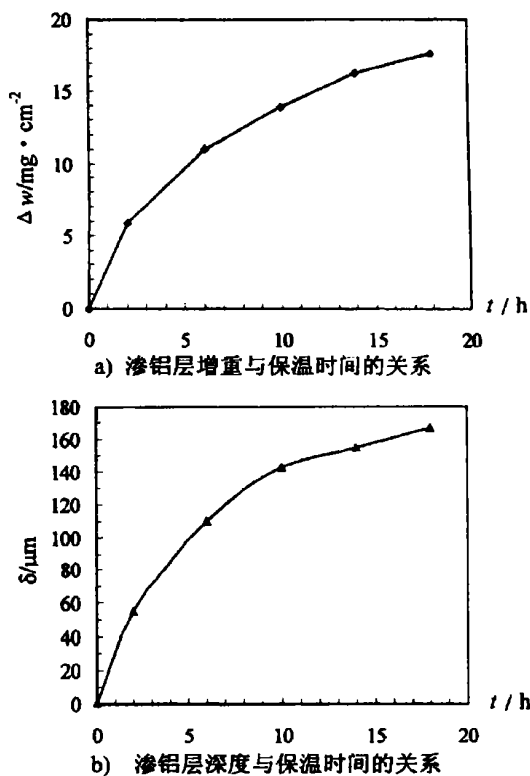


图2 渗铝层的生长动力学

表 2 渗剂中可能发生的反应及其标准自由焓变化 (ΔG_T^0)

序号	化学反应方程式	820 °C	920 °C	1 020 °C
1	$\text{NH}_4\text{Cl} (\text{s}) \rightarrow \text{NH}_3 (\text{g}) + \text{HCl} (\text{g})$		340 °C 以上分解	
2	$2\text{NH}_3 (\text{g}) \rightarrow \text{N}_2 (\text{g}) + 3\text{H}_2 (\text{g})$	-145 525. 00	-169 025. 00	-192 604. 05
3	$2\text{Al} + \text{N}_2 (\text{g}) \rightarrow 2\text{AlN} (\text{s})$	-401 550. 35	-378 017. 45	-354 524. 30
4	$2\text{HCl} (\text{g}) + 2\text{Al} \rightarrow 2\text{AlCl} (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g})$	-77 936. 15	-89 491. 15	-100 692. 75
5	$2\text{HCl} (\text{g}) + \text{Al} \rightarrow \text{AlCl}_2 (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g})$	-144 368. 10	-144 538. 10	-144 575. 75
6	$6\text{HCl} (\text{g}) + 2\text{Al} \rightarrow 2\text{AlCl}_3 (\text{g}) + 3\text{H}_2 (\text{g})$	-446 831. 55	-430 166. 55	-413 464. 35
7	$\text{AlCl}_3 (\text{g}) + 2\text{Al} \rightarrow 3\text{AlCl} (\text{g})$	106 511. 55	80 846. 55	55 693. 05
8	$2\text{AlCl}_3 (\text{g}) + \text{Al} \rightarrow 3\text{AlCl}_2 (\text{g})$	13 727. 25	-3 447. 75	-20 269. 35
9	$\text{AlCl}_2 (\text{g}) + \text{Al} \rightarrow 2\text{AlCl} (\text{g})$	66 431. 95	55 046. 95	43 885. 15

说明: 表中 (s) 表示固体, (g) 表示气体; 计算用热力学数据摘自文献 [4]。

在本试验的渗铝温度下, 由表 2 可见, 除了反应 (7) 与 (9) 和反应 (8) 在 820 °C 下不能发生反应外, 其余反应在渗剂中均有可能发生。

2.2.2 动力学分析

渗剂中的 Al 向试样表面的传递模型如图 3 所示。渗剂中的活化剂 NH_4Cl 在渗铝温度下, 分解产生的卤素 (Cl) 与渗剂中的 Al 反应形成低价氯化物: AlCl 和 AlCl_2 。这些低价氯化物扩散通过贫铝区到试样表面, 发生表面反应, 释放出活性 Al 原子, 并形成高价 AlCl_3 , 高价 AlCl_3 又扩散回到渗剂中的非贫铝区, 并与渗剂中的 Al 反应生成新的低价氯化物。而此低价氯化物 (AlCl 和 AlCl_2) 又经贫铝区扩散到试样表面, 发生表面反应, 释放

出活性铝原子, 如此反复, 贫铝区向试样表面传递活性铝原子, 从而在试样表面形成富铝层。由此可见, 渗铝过程包括 3 个步骤: ① 气相扩散; ② 表面反应和 ③ 固态扩散。在这 3 个步骤中, 表面反应速度极快, 因此, 渗铝过程的动力学主要受渗剂中的气相扩散和渗层中的固态扩散所控制。

由 Al 原子的传输模型可知, Al 原子以铝的氯化物形式扩散通过贫铝区传输到试样表面。在渗铝过程中, 假设铝的氯化物的分压与渗剂成份平衡, 试样表面铝的氯化物分压由质量守恒和热力学平衡条件确定。假设在试样表面的化学反应速度很快, 以致靠近试样表面的气相与试样表面达到局部热力学平衡, 气相中铝活度与试样表面铝活度相等。

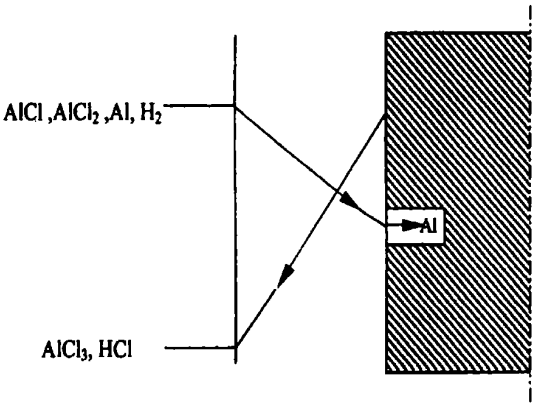


图 3 固体渗铝过程中铝传递模型

本试验所用渗剂由固体颗粒组成，故渗剂中气相物质向试样表面传输过程可认为是气体在多孔介质中的扩散过程。传递的 Al 原子质量 W_g ($g \cdot cm^{-2}$) 与时间 t (s) 之间的关系可用下式表示^[5]。

$$W_g^2 = \frac{2\rho\epsilon M N_{Al} d}{l A} t = K_g t \tag{1}$$

式中： M 为 Al 的原子量； ρ 为渗剂中 Al 的质量浓度 ($g \cdot cm^{-3}$)； d 为扩散距离 (cm)； A 为面积 (cm^2)； N_{Al} 为 Al 扩散通过贫铝区的速度 ($mol \cdot s^{-1}$)； ϵ 为介质的空隙率； l 为曲折因子； K_g 为抛物线速率常数 ($g^2 \cdot cm^{-4} \cdot s^{-1}$)。

$\frac{2\rho\epsilon M}{l}$ 式中均为与物料有关的物理量，可根据所用渗剂的组成、固体颗粒大小等确定， $\frac{N_{Al} d}{A}$ 可由 Fick 扩散定律获得：

$$\frac{N_{Al} d}{A} = \frac{1}{Rt} \sum_i D_i (p_i - p'_i) \tag{2}$$

式中： D_i 为气相中 i 组分扩散系数； p_i 和 p'_i 分别为非贫铝区气相中 i 组分和试样表面气相中 i 组分的分压； t 是时间； R 是气体常数。

由式 (1) 及式 (2) 可得：

$$K_g = \frac{2\rho\epsilon M}{l R t} \sum_i D_i (p_i - p'_i) \tag{3}$$

上式为渗铝过程中 Al 原子传递速率的计算公式，计算 p_i 和 p'_i 时作者利用了下列几个条件：① 炉内总压强为 0.1 MPa，渗剂中各气相均为理想气体。② 质量守恒原理和平衡条件。

在本试验条件下，渗铝过程中平衡时非贫铝区气相中各组分的分压 (p_i) 列于表 3 中。

含 Al 组分扩散到试样表面，发生反应，释放出活性 Al 原子。由于该反应进行得很快，所以靠近试样表面的气相与试样表面达到局部的热力学平衡，试样表面的化学反应有：

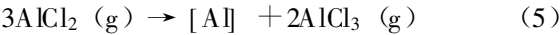
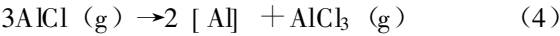


表 3 非贫铝区气相中各组分的分压 (p_i)

温度/℃	$p_i / (\times 10^{-5} MPa)$				
	AlCl	AlCl ₂	AlCl ₃	HCl	H ₂
820	33.11	1 603.10	257.30	1.62	8 104.87
920	59.92	1 770.74	147.57	3.44	8 018.34
1 020	125.72	1 843.43	77.15	6.26	7 947.44

对 p'_i 的计算类似于 p_i 的计算，但必须要考虑动力学条件，渗剂中气相传输不仅有铝而且还有氯、氢的传输。试样表面气相中各组分的分压 (p'_i) 计算结果列于表 4。

表 4 试样表面气相中各组分的分压 (p'_i)

温度/℃	$p'_i / (\times 10^{-5} MPa)$				
	AlCl	AlCl ₂	AlCl ₃	HCl	H ₂
820	9.86	791.31	1 084.33	10.93	8 103.58
920	20.40	1 053.81	892.26	16.17	8 017.36
1 020	57.60	1 208.58	770.19	17.13	7 946.45

由以上分析可见，扩散通过非贫铝区与贫铝区界面的 AlCl 和 AlCl₂ 除了向试样表面输送 Al 原子外，还形成 AlCl₃，因而需消耗部份扩散通过非贫铝区与贫铝区界面的 Al，即 $3AlCl(g) \rightarrow AlCl_3(g) + 2Al$ 。故实际通过界面 Al 的传输方程为：

$$W_g^2 = \frac{2\rho\epsilon M}{l R t} \left\{ \frac{2}{3} D_1 (p_{AlCl} - p'_{AlCl}) + \frac{1}{3} D_2 (p_{AlCl_2} - p'_{AlCl_2}) \right\} \tag{7}$$

故 Al 沉积速率常数 K_g 为：

$$K_g = \frac{2\rho\epsilon M}{l R t} \left\{ \frac{2}{3} D_1 (p_{AlCl} - p'_{AlCl}) + \frac{1}{3} D_2 (p_{AlCl_2} - p'_{AlCl_2}) \right\} \tag{8}$$

应用上式计算 K_g 时还需气体扩散系数 D_1 ， D_2 以及 ϵ ， l 和 ρ 等与渗剂有关的参数。气体扩散系数 (D_i) 采用 Levine^[1] 推荐的 Gilliland 估算方程计算，即

$$D = \frac{0.0043 \left[t^3 \left(\frac{1}{m_a} + \frac{1}{m_b} \right) \right]^{\frac{1}{2}}}{p \left(V_a^{\frac{1}{3}} + V_b^{\frac{1}{3}} \right)^2} cm^2/s \tag{9}$$

式中： m_a 、 m_b 为分子量，g/mol； p 为压力，0.1 MPa； V_a 、 V_b 为标准沸点下的摩尔体积 (molar volume at the normal boiling point) cm^3/mol ，由文献 [6] 中列出的表中查得。作者测定了有关物理常数，用汞置换法测定了的 ϵ 值，实测值为 0.72；根据实验所采用渗剂的组成可得： $\rho = 0.1 g \cdot cm^{-3}$ ； l 值必须用实验确定，由于实验测定

较为复杂, 故一般都取经验值^[7]。沈颐身^[8]介绍的对于不固结物料, $l = 1.5 \sim 2.0$, 若用 l 等于 1.65 计算, $1\ 020\ ^\circ\text{C}$ 渗铝处理时, 式 (9) 计算结果与图 2a) 的实验数据的比较绘于图 4 中。图中的计算值是按 $l = 1.65$ 及式 (9) 计算出来的。由图可见, 计算值与实验值吻合较好, 实测值与计算值两者误差小于 5%, 说明本计算模型是可行的。

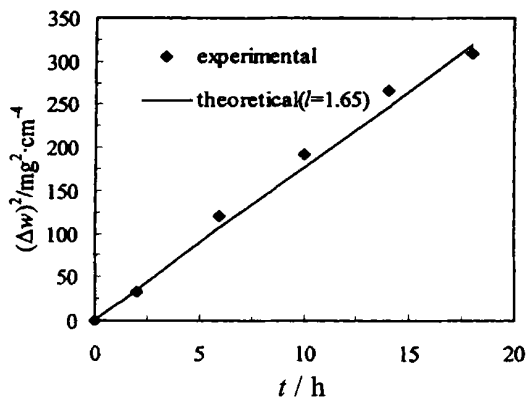


图 4 $1\ 020\ ^\circ\text{C}$ 渗铝层增重与时间关系的理论与实测曲线比较

2.3 结 论

(1) 以 NH_4Cl 为活化剂的固体粉末渗铝过程中, 通过贫铝区不断向工件表面传递活性铝原子, 从而, 在工件表面形成富铝层。

(2) 根据固体粉末渗铝过程中的传质模型, 利用热力学和多孔介质中扩散的基本原理, 给出了渗铝过程中 Al 原子沉积速率的抛物线速率常数 K_g 的计算公式; 并与实验值进行了比较, 结果表明两者基本吻合, 说明这种计算方法是可行的。

参考文献:

- [1] Levine S R, Caves R M. Thermodynamics and Kinetics of Pack Aluminide Coating Formation on IN-100 [J]. J Electrochem Soc, 1974, 121 (8): 1 051-1 064.
- [2] Sivakumar R, Seigle L L. On the Kinetics of the Pack Aluminization Process [J]. Metall Trans, 1982, 13 A: 495-501.
- [3] Kandasamy N, Seigle L L. The Kinetics of Gas Transport in Halide-activated Aluminizing Packs [J]. Thin Solid Films, 1981, 84: 17-27.
- [4] 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册 [M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993. 43-51, 171-243.
- [5] Gupta B K, Sarkheh A K, Seigle L L. On the Kinetics of Pack Aluminization [J]. Thin Solid Films, 1976, 39: 313-320.
- [6] Sherwoog T K, Pigford R L, Wilke C R. 传质学 [M]. 时钧, 李盘生, 译. 北京: 化学工业出版社, 1988. 19-28.
- [7] 林瑞泰. 多孔介质传热传质引论 [M]. 北京: 科学出版社, 1995. 169-180.
- [8] 沈颐身, 李保卫, 吴懋林. 冶金传输原理基础 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000. 350-372.

Study on the Kinetics of Pack Aluminization of HK40 Steel

ZHENG Bo-wei, HUANG Zhi-rong

(Department of Mechanical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

Abstract: The reactions that may occur during aluminization were determined through the thermo-dynamical analysis. According to the principles of thermo-dynamics and diffusion, the aluminum transport from the powder to the surface of the steel was studied and a method that evaluates the kinetic parameter of HK40 steel was developed. The result shows that the method of predicting the kinetics of pack aluminization of HK40 steel was in agreement with experimental data.

Key words: pack aluminization; kinetics; HK40 steel