

# 35CrMo 钢热浸镀铝工艺研究

郭丽娟<sup>1</sup>, 张潇华<sup>1</sup>, 徐继昌<sup>2</sup>, 谭哲<sup>1</sup>, 王维<sup>1</sup>

(1. 中国石油大学胜利学院 机械与控制工程学院, 山东 东营 257061;

2. 中石化胜利油田胜利采油厂采油管理四区, 山东 东营 257000)

**摘要:** **目的** 通过研究热浸镀铝温度和时间对 35CrMo 钢镀层的影响, 从而优化工艺, 获得优良的铝合金镀层。**方法** 设置 5 组温度梯度 (700~780 °C) 和 5 个时间节点 (90~450 s), 对 35CrMo 钢进行热浸镀铝工艺研究, 制备 35CrMo 钢热浸镀铝镀层。利用 SEM 观察镀层的组织形貌及其合金元素组成等, 并通过显微硬度计测定镀层的厚度。**结果** 热浸镀铝时, 钢基体和铝液发生一系列冶金反应, 钢镀层明显分为合金层和纯铝层。在 720~760 °C 条件下, 浸镀 180~360 s 时, 镀层质量良好, 分布均匀, 厚度适宜, 且没有孔洞、裂纹和漏镀现象。SEM 线扫数据表明, 铝层和合金层的元素构成和相对比值并不会随工艺参数的变化而改变。在 180~450 s 之间浸镀时, 合金层的显微硬度值均能达到 750 HV 以上。**结论** 在热浸镀过程中, 温度和时间对镀层的厚度、组织和力学性能的影响显著, 通过优化热浸镀铝工艺参数, 可以改善镀层的质量。

**关键词:** 35CrMo; 热浸镀; 镀铝; 温度; 时间; 性能; 镀层质量

**中图分类号:** TG174.443 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)01-0186-06

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.01.029

## Hot-dip Aluminizing Technology of 35CrMo Steel

GUO Li-juan<sup>1</sup>, ZHANG Xiao-hua<sup>1</sup>, XU Ji-chang<sup>2</sup>, TAN Zhe<sup>1</sup>, WANG Wei<sup>1</sup>

(1. School of Mechanical and Control Engineering, Shengli College China University of Petroleum, Dongying 257061, China;

2. Four area of Shengli oil production plant, Sinopec Shengli Oilfield, Dongying 257000, China)

**ABSTRACT:** The work aims to improve technology and obtain excellent aluminium alloy coating by studying effects of hot-dip aluminizing temperature and time on coating of 35CrMo steel. Five temperature gradients (700~780 °C) and five time nodes (90~450 s) were set. The 35CrMo hot-dip aluminium-plated coating was prepared by studying hot-dip aluminizing technology of 35CrMo steel. Microstructure of the coating, composition and constitutes of alloy elements were observed with scanning electron microscope (SEM). Thickness of the coating was measured with microhardness tester. A series of metallurgical reactions occurred in the steel matrix and aluminum liquid during the hot dip aluminizing process. The steel coating consisted of alloy layer and pure aluminum layer. After being hot dipped for 180~450 s at 720~760 °C, the coating featured in high quality, uniform distribution and suitable thickness, and was free from holes, cracks and leakage. The results of SEM line scanning showed that element composition and relative ratio of aluminum and alloy layer didn't change as a function of process parameters. Microhardness values could reach over 750HV when dipping duration was 180 s to 450 s. In hot dipping process, temperature and time have significant influence on thickness, microstructure and mechanical properties of the coating, and coating quality can be

收稿日期: 2017-06-21; 修订日期: 2017-09-29

Received: 2017-06-21; Revised: 2017-09-29

基金项目: 中国石油大学胜利学院校级一般项目 (KY2015021)

Fund: Supported by the School Level Project of Shengli College China University of Petroleum (KY2015021)

作者简介: 郭丽娟 (1986—), 女, 硕士, 讲师, 材料失效与表面改性。

Biography: GUO Li-juan (1986—), Female, Master, lecturer, research focus: material failure and surface modification.

improved by optimizing the process parameters of hot-dip aluminizing.

**KEY WORDS:** 35CrMo; hot-dip aluminizing; aluminizing; temperature; time; performance; coating quality

随着油田开采进入特高含水期，腐蚀环境急剧恶化，井下磨损愈发严重，抽油杆的腐蚀性问题并没有从机理上得到有效解决<sup>[1]</sup>，作业时安全隐患较大，故急需对抽油杆进行表面防护，从而增强其耐蚀性。而表面处理与改性技术在保证基体成分和性能不变的情况下，表层可获得原本所不具备的某些特殊性能，是一种行之有效的防护方法。

35CrMo 是一种合金调质钢，其中碳质量分数约为 0.35%，又添加了一定量的合金元素 Cr 和 Mo。35CrMo 主要用于制造承受冲击、弯扭、高载荷的各种机器中的重要零件，常用作抽油杆，基于安全和成本考虑，需要对其进行强化防护，来确保其作业过程中具有足够的表面硬度、耐磨性及耐蚀性等<sup>[2]</sup>。热浸镀铝技术作为现今国内应用较广泛的一种表面改性技术，是指将经过一定预处理后的钢材浸入到一定温度的熔融铝液中，浸镀一定的时间，使钢件表面获得所需热浸镀铝镀层的工艺<sup>[3-4]</sup>。钢材经热浸镀铝后，除表层具备了高光洁度，还提升了其耐蚀能力，特别是对于 H<sub>2</sub>S 等油田常见的强腐蚀介质的耐蚀性，同时还具备较好的耐磨性、致密性和高附着力以及对光、热的反射性等<sup>[5]</sup>。此外，经过热浸镀铝的钢件还具有良好的韧性和机械强度<sup>[6-7]</sup>，并延长了钢件的使用寿命，降低了因腐蚀造成的经济损失和安全隐患<sup>[8-9]</sup>。

## 1 试验材料及方法

### 1.1 试验材料

基体材料为 35CrMo 薄圆片，试样尺寸为 $\phi 28.5\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ ，热浸镀铝液选用熔融的工业纯铝，具体成分见表 1—2。

表 1 35CrMo 化学成分  
Tab.1 Chemical composition of 35CrMo

元素	C	Cr	Mo	Mn	Fe
wt%	0.36	1.03	0.20	0.56	97.85

表 2 工业纯铝化学成分  
Tab.2 Chemical composition of industrial pure aluminum

元素	Al	Si	Cu	Zn	Fe
wt%	99.50	0.20	0.05	0.07	0.18

### 1.2 热浸镀铝工艺

实验流程为：35CrMo 钢薄圆片试样→磨平→丙酮除油→清水冲洗→稀 HCl 除锈→清水冲洗→助镀处理→烘干→热浸镀铝（表面覆盖剂）→空冷→线切

割→镶样→磨样→抛光→腐蚀→形貌观察。

抽油杆 35CrMo 钢除油除锈后，基体处于活化状态，表面极易在空气中氧化，形成一层新的氧化膜。为了阻止基体重新氧化和获得均匀且有一定厚度的镀层，对 35CrMo 进行助镀处理。目前最常用的助镀剂主要由氧化性强的碱金属类或对应铝盐的氟、氯化物组成。助镀剂应满足：（1）能快速地在 35CrMo 表面形成一层致密、完整的保护膜；（2）可以吸附或溶解新出现的一些氧化物；（3）35CrMo 试样浸入熔融铝液后，助镀的保护膜可以快速脱落，不影响钢基体与铝液的直接浸润；（4）不污染铝液。本文选择 5 种助镀剂进行助镀处理，从镀层的形貌和组织出发，选择最合适的助镀剂进行工艺优化。

覆盖剂组成为 50%NaCl+50%KF（质量分数）。覆盖剂的作用：（1）比重小，可浮在铝液上方避免氧化；（2）有溶解新氧化物的能力；（3）流动性好，黏度小，不易吸附。

## 2 热浸镀铝工艺参数对 35CrMo 钢镀层组织和形貌的影响

热浸镀铝工艺过程中，熔融铝液和浸入的钢基体相互接触后，它们之间会发生一系列的物化反应，首先是铝液浸润钢基体表面，然后是基体中铁原子的溶解和活化、[Fe]和[Al]原子间的互扩散和相反应等，最终形成 Fe-Al 合金层<sup>[10]</sup>，从而起到表面防护的作用。

热浸镀铝工艺中，钢材和熔融铝液的成分、浸镀温度和浸镀时间以及试样的提拉速度等，都会对镀层的组织、形貌和性能产生影响，其中最重要的工艺参数为浸镀温度和浸镀时间。本文主要研究不同温度梯度和时间梯度下 35CrMo 钢镀层的质量优劣，进而优化工艺。通过查阅大量文献资料，考虑能耗和工作效率，初步把热浸镀铝温度设定为 700、720、740、760、780 ℃，热浸镀铝时间设定为 90、180、270、360、450 s。

### 2.1 热浸镀铝温度对 35CrMo 钢镀层组织和形貌的影响

热浸镀铝时间为 270 s 时，分析研究在一定的提拉速度下，35CrMo 在不同热浸镀铝温度进行热浸镀铝后试样的镀层形貌。取试样的横截面，制备金相试样，用扫描电镜观察镀层的微观形貌并进行线扫描，结果见图 1。

热浸镀铝时，钢基体和铝液发生了复杂的冶金反

应。J. E. Nichon 等人<sup>[11]</sup>的研究表明, 镀层明显由纯铝层(外层)和 Fe-Al 合金层(内层)构成。分析图 1 可知, 35CrMo 钢镀层明显存在内、外两层。其中内层与基体相连, 界面不平滑, 呈“锯齿”状跟基体结合, 因成分主要是 Fe-Al 金属间化合物, 故谓之合金层。与合金层相邻的最外层为纯铝层, 且纯铝层呈“条带状”, 与合金层的界面比较平缓。目前为止, 对于热浸镀铝镀层的形成机理并没有达成完全一致的结论, 多数人认可 T. Heuman<sup>[12]</sup>提出的二层结构理论, 即当热浸镀铝时, 在 Fe-Al 界面处发生相界面反应, 并向两侧分别形成扩散层, 最终形成了以柱状晶  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  相为主的镀层。

根据固体中原子及分子的运动相关理论, 浸镀时的温度越高, 扩散系数越大, 形成的扩散层越厚, 故镀层厚度随温度的升高而增加。图 1 中, 当浸镀温度在 700~720 °C 区间段时, 镀层比较薄, 且外层纯铝层的组织不均匀; 当热浸镀温度在 720~760 °C 之间时, 镀层质量良好, 没有出现孔洞和裂纹。780 °C 浸镀时, 内层合金层出现了细小孔洞, 组织变差。由此可知, 浸镀温度不能太高, 也不能太低, 在本试验条件下, 浸镀温度在 720~760 °C 之间时比较适宜。

从图 1 可知, 随着浸镀温度的升高, 纯铝层越来越薄, 合金层越来越厚, 且在 760~780 °C 温度范围内, 纯铝层大幅降低。分析温度对液体黏度和扩散的

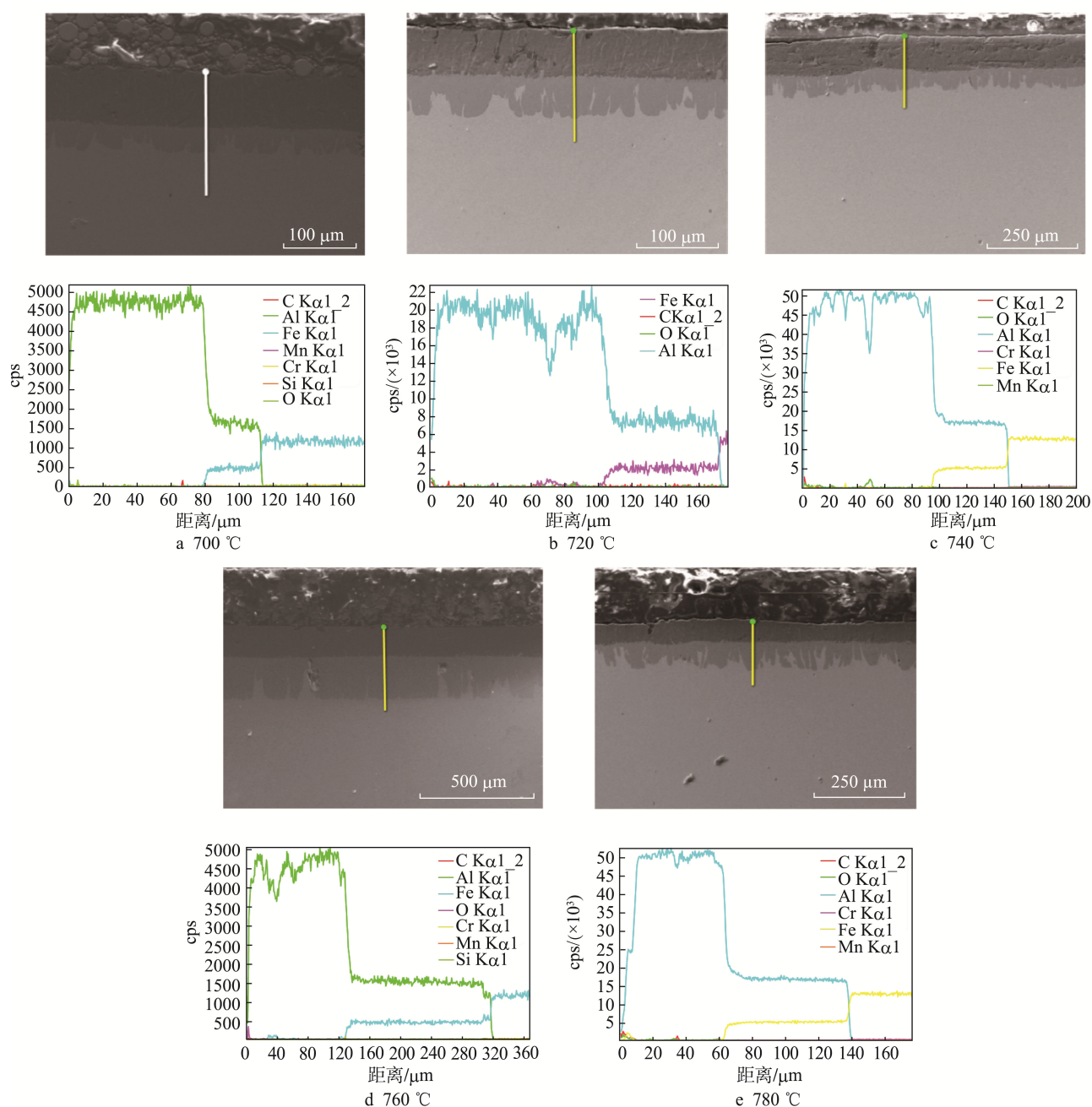


图 1 不同浸镀温度下镀层的组织及 SEM 线扫图

Fig.1 Structure and SEM linear scanning chart of 35CrMo coating at different hot-dip aluminizing temperature

影响: 浸镀的温度越高, 熔融铝液的黏度越低<sup>[12]</sup>, 扩散速度越快。当浸镀温度在 760~780 °C 范围内变化时, 铝液的黏度较 700~760 °C 范围内的小, 流动性变强。当浸镀温度较低时, 铝液的黏度比较大, 扩散系数较小, 故铝液的流动性较差, 导致外层的纯铝层较厚, 内层的铁铝金属间化合物合金层较薄; 温度越高, 铝液的黏度越小, 流动加快, 扩散速度加大, 内层的合金层逐渐变厚。在 780 °C 热浸镀铝时, 由于温度过高, 溶剂老化加快, 提拉 35CrMo 钢试样的过程中, 肉眼清晰可见铝液从试样表层滴落。故当 35CrMo 试样从铝液中提取出来时, 因铝液的流动性增大, 此时铝液不易粘附在 35CrMo 试样表层, 从而

使得纯铝层比较薄。

## 2.2 热浸镀时间对 35CrMo 钢镀层组织和形貌的影响

镀层优劣除受浸镀温度的影响外, 还受浸镀时间的影响。进一步分析研究热浸镀温度为 720 °C, 提拉速度基本保持一定时, 经过 90、180、270、360、450 s 热浸镀后的 35CrMo 试样镀层随浸镀时间的变化规律, 图 2 为镀层的组织形貌及 SEM 线扫图。

分析图 2 中 35CrMo 钢镀层可知, 浸镀 90~180 s 时, 外层的纯铝层呈“条带状”, 且纯铝层的厚度几乎保持不变, 但浸镀 90 s 的纯铝层组织不均匀, 并伴

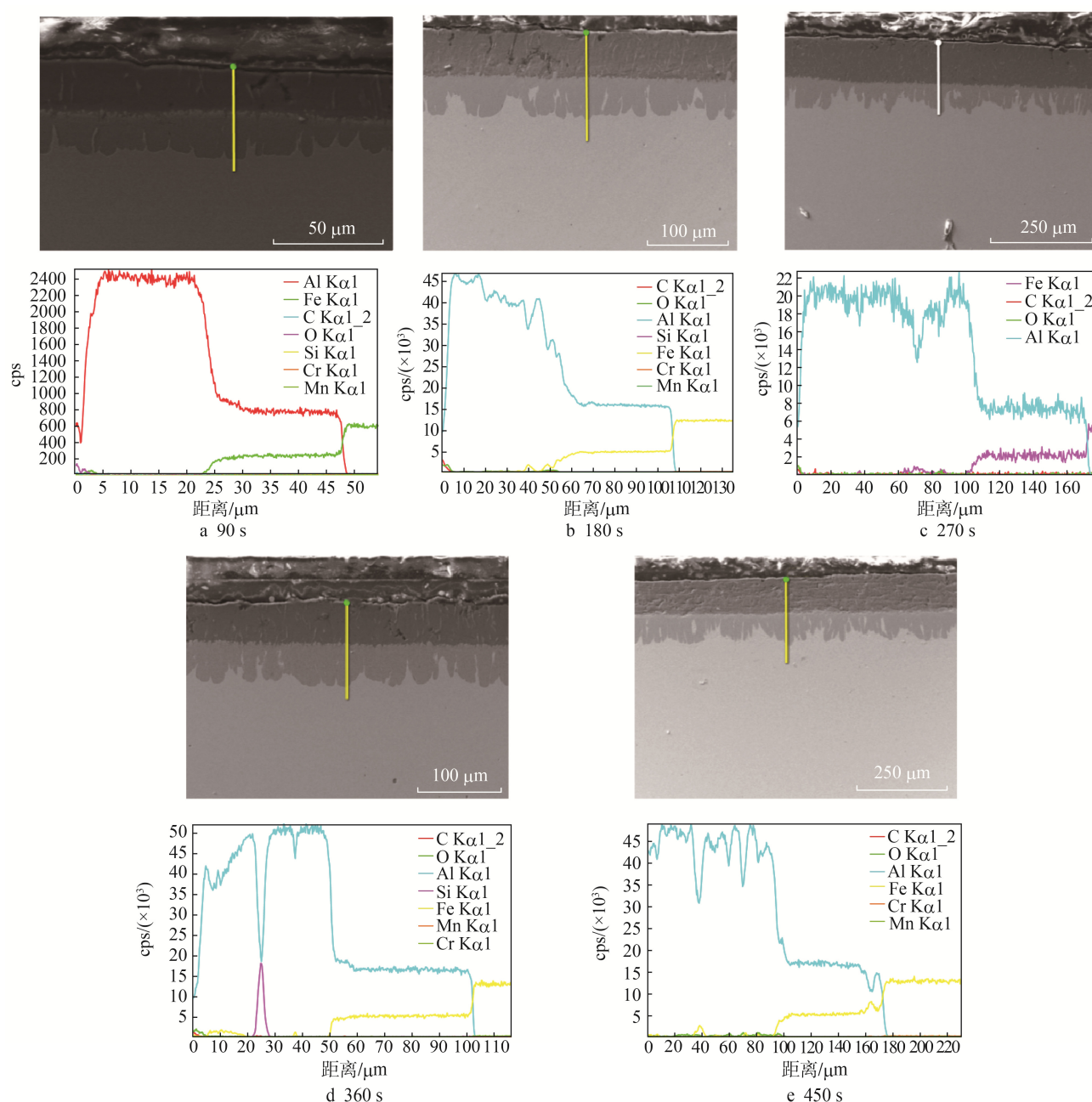


图 2 不同浸镀时间下 35CrMo 钢镀层的组织形貌及 SEM 线扫图

Fig.2 Microstructure and SEM linear scanning chart of 35CrMo coating at different hot-dip aluminizing time

随空洞；内层合金层与基体界面呈“锯齿”状，不平整，其厚度与浸镀时间成正比关系。由于[Fe]、[Al]活性原子会在钢基体-铝液界面处互扩散并发生相反应，形成以  $\text{Fe}_x\text{Al}_y$  化合物为主的合金层<sup>[13-14]</sup>，随着浸镀时间的延长，原子间的扩散距离增大，生成的  $\text{Fe}_x\text{Al}_y$  化合物增多，最终内层合金层增厚。

当浸镀 90 s 时，35CrMo 钢镀层的内层合金层比较薄；浸镀 180~360 s 时，内层合金层越来越厚，但厚度增加的趋势逐渐变缓，镀层质量良好，没有出现空洞和裂纹。当浸镀达到 450 s 时，合金层与纯铝层之间存在细小裂纹，使镀层质量不理想。这主要是因为合金层中的金属间化合物与基体中的 35CrMo 钢有不同的热膨胀系数，故浸镀时间较长时，35CrMo 钢基体与 Fe-Al 合金层的膨胀量不同而导致裂纹的产生<sup>[15-16]</sup>。由此可知，浸镀时间对镀层的影响显著，浸镀时间不能太短，也不能太长，在本试验条件下，浸镀时间在 180~360 s 之间时比较适宜。

由图 1a—e 和图 2a—e 可知，从外层到基体，存在明显的铝层、合金层和基体的分界线。在最外层颜色较深的区域中，铝元素含量很高，铁含量极少。而到内层的浅色区域时，铝含量大幅下降，铁含量迅速增加，很快铁铝含量不再变化并保持相对稳定，这表明合金层存在相对稳定的 Fe、Al 组成和结构。在最里层的基体中，铝含量急剧下降至几乎不存在，而铁含量则迅速增加，并基本保持不变。

从图 1 和图 2 可以看出，热浸镀工艺参数不同，会直接导致外层铝层和内层合金层厚度的变化。对比图 2a—e 可知，温度不变时，随着时间的延长，合金层厚度不断增加，但是 Fe、Al 元素比相对恒定，这说明浸镀时间并不改变内层合金层中元素的组成和结构。分析研究图 1a—e 可知，合金层厚度与浸镀温度成正比关系，但合金层中的铁铝元素比也相对恒定，这说明合金层的组成和结构不随温度的变化而改变。综上所述，外层纯铝层和内层合金层的厚度随浸镀条件的不同而变化，但铝层和合金层中的元素组成和组织结构并不会随之而改变。

在元素分布上，从表层至基体，铝含量不断减小并最终消失，而铁含量的变化正好相反。这就表明镀层是通过 Fe、Al 之间的互扩散和界面反应而形成的，其中铝元素从铝液向基体扩散，铁元素则相反。

### 2.3 镀铝层显微硬度分布

图 3 为 720 °C 时，35CrMo 钢浸镀不同时间后的合金层显微硬度的变化规律曲线。从图 3 可知，90 s 时，35CrMo 钢合金层的硬度值较低，仅为 347HV；随着浸镀时间的延长，尤其是初始阶段，试样合金层显微硬度增加的幅度最大，之后增长幅度逐渐放缓。浸镀时间大于 180 s 后，镀层的硬度值均高于 750HV，

因为合金层主要由 Fe-Al 金属间化合物构成，是中间相的一种，硬度比较高，属于高硬相。在硬度试验过程中，没有发现镀层因为压痕造成的脱落，这表明镀层的结合比较牢固。同时，也没有发现因为压痕而导致的裂纹，这表明尽管 Fe-Al 化合物是一种脆硬相，但塑性较好。

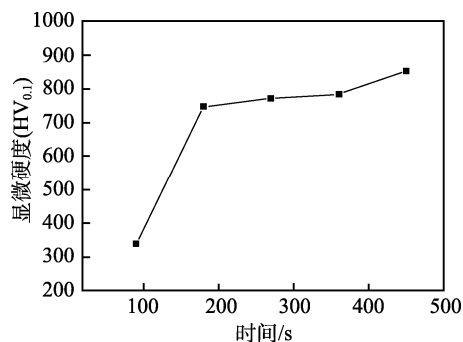


图 3 720 °C 浸镀不同时间的 35CrMo 钢合金层显微硬度  
Fig.3 Microhardness of 35CrMo alloy layer at different time at 720 °C

## 3 结语

- 1) 比较适宜的浸镀温度为 720~760 °C。
- 2) 比较适宜的浸镀时间为 180~360 s。
- 3) 表面铝层和合金层的厚度随工艺参数而变化，但它们的元素组成和结构并不会发生改变。
- 4) 在 720~760 °C 浸镀时，合金层的硬度值可达 750HV 以上。

### 参考文献:

- [1] 邢占水, 杨印海, 吴祥, 等. 抽油杆常见腐蚀形态与化学机理研究[J]. 内江科技, 2013(3): 31.  
XING Zhan-shui, YANG Yin-hai, WU Xiang, et al. Study on Common Corrosion Morphology and Chemical Mechanism of Sucker Rod [J]. Neijiang Keji, 2013(3): 31.
- [2] 王炳英, 孙振铜, 蒋文春, 等. 气体渗氮 35CrMo 钢的耐蚀行为[J]. 材料热处理学报, 2011(12):143-146.  
WANG Bing-ying, SUN Zhen-tong, JIANG Wen-chun, et al. Corrosion Behavior of 35CrMo Steel after Gas Nitriding [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2011(12):143-146.
- [3] LEE J H, KIM J D, OH J S, et al. Effect of Al Coating Conditions on Laser Weldability of Al Coated Steel Sheet[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2009(19): 946-951.
- [4] CHENG Wei-jen, CHANG Yo-yu, WANG Chaur-jeng. Observation of High-temperature Phase Transformation in the Aluminide Cr-Mo Steel Using EBSD[J]. Surf Coat Technol, 2008(203): 401.
- [5] 周灿旭, 刘越洲, 糜亮, 等. 碳钢热浸渗铝性能研究[J]. 表面技术, 2009, 38(4):18-19.



- ZHOU Can-xu, LIU Yue-zhou, MI Liang, et al. The Property Research of Carbon Steel by Hot Dipping Al [J]. Surface Technology, 2009, 38(4):18-19.
- [6] 刘洪福, 牛宗伟, 赵东山. 热浸镀铝技术研究进展与展望[J]. 全面腐蚀控制, 2011(11): 11-14.  
LIU Hong-fu, NIU Zong-wei, ZHAO Dong-shan. Progress and Prospect on Hot-dip Aluminum Researching [J]. Total Corrosion Control, 2011(11): 11-14.
- [7] 吴笛, 刘炳, 易大伟. 热浸镀铝技术的研究进展及应用[J]. 电镀与精饰, 2008, 17(9): 7-10.  
WU Di, LIU Bing, YI Da-wei. Application and Research Progress of Hot Dip Aluminizing Technology [J]. Plating and Finishing, 2008, 17(9): 7-10.
- [8] 李磊. 22MnB5 热浸镀铝钢焊接特性及耐蚀性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012.  
LI Lei. Research on Welding and Corrosion Characteristic of Hot Dip Aluminized Coatings on 22MnB5 Steel Surface[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012.
- [9] 李凌. 钢铁表面热浸镀铝新工艺及镀层厚度控制模型研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2005.  
LI Ling. Study on Microstructures of Hot Dip Aluminized Coatings and Its Surface Coating Control Model [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2005.
- [10] 王光文, 刘炳, 石传美. 熔剂法热浸镀铝工艺研究现状及发展[J]. 表面技术, 2008, 37(5): 75-78.  
WANG Guang-wen, LIU Bing, SHI Chuan-mei. Status and Advance of the Technology and Performance of Hot-dipped Aluminizing by Flux Method [J]. Surface Technology, 2008, 37(5):75-78.
- [11] LI Y J, WANG J, HOLLY X. X-ray Diffraction and TEM Analysis of Fe-Al Alloy Layer in Coating of New Hot Dip Aluminized Steel[J]. Material Science and Technology, 2003, 19: 657-661.
- [12] 邵明雨. 抽油杆热浸镀铝工艺与性能研究[D]. 北京: 中国石油大学, 2013.  
SHAO Ming-yu. Research on Technology of Hot-dipped Aluminum of Sucker Rods and Its Properties [D]. Beijing: China University of Petroleum, 2013.
- [13] LI Ya-jiang, ZHANG Yong-lan, LIOU Yu-xian. Characteristics of Phase Constitution in the Fe-Al Alloy Layer of Calorized Steel Pipe [J]. Journal of materials science, 1995, 30(10): 2635-2639.
- [14] 杨世伟, 李莉, 罗兆红. 1Cr<sub>18</sub>Ni<sub>9</sub>Ti 钢热浸镀 Al-Si-RE 的抗高温氧化性能[J]. 腐蚀与防护, 2000, 21(2): 64-66.  
YANG Shi-wei, LI Li, LUO Zhao-hong. High Temperature Oxidation Resistance of 1Cr<sub>18</sub>Ni<sub>9</sub>Ti Stainless Steel Hot-dipped with Al-Si-RE Alloy [J]. Corrosion & Protection, 2000, 21(2): 64-66.
- [15] 胡庚祥, 蔡珣, 戎咏华, 等. 材料科学基础[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2010: 134-136.  
HU Geng-xiang, CAI Xun, RONG Yong-hua, et al. Fundamentals of Materials Science[M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 2010: 134-136.
- [16] 李新华, 李国喜, 吴勇, 等. 钢铁制件热浸镀铝与渗镀[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 284-285.  
LI Xin-hua, LI Guo-xi, WU Yong, et al. Hot-dip Aluminizing and Plating of Steel Parts [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009: 284-285.