



Mn 元素对热浸镀 Al-10Si-2Fe 合金 镀层显微组织的影响

吴广新^{1,2,3}, 张捷宇^{1,2,3}

- (1. 上海大学 省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室, 上海 200072;
2. 上海大学 上海市现代冶金与材料制备重点实验室, 上海 200072;
3. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200072)

摘要: 在 高强钢热浸镀铝硅合金中, 通常会有一定量 Mn 溶解到镀液中, 对镀层凝固组织产生影响。本文研究了热浸镀用 Al-10Si-2Fe 合金中 Mn 元素对凝固组织及富铁相的影响规律。结果显示, 随着 Mn 含量的增加, 铝硅合金中富铁相形貌转变过程如下: 针状→汉字状→星状→多边形。借助 Pandat 软件在热力学层面解释了 Mn 添加后铝硅合金中 $\beta\text{-Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$ 相向 $\alpha\text{-Al}_8(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{Si}$ 相转变的原因。此外, 给出了添加 Mn 后的渣量计算结果, 认为铝硅熔液中最佳 Mn 含量(质量分数)应为 0.8%~1.0%。

关键词: 铝硅镀层, 富铁相, 渣量

文章编号: 1004-0609(2019)-01-0122-09

中图分类号: TG178

文献标志码: A

硼钢 Al-Si 镀层是工业生产中常用的耐高温镀层, 该镀层是 Si 含量(质量分数)为 7%~11% 的近共晶 Al-Si 合金^[1]。该镀层具有优良的耐高温氧化性和耐腐蚀性, 可以有效地防止钢板高温条件下的表面氧化和脱碳, 并提升钢板的耐蚀性。在实际生产中, 由于高温时硼钢在液锌中的溶解, Fe、Mn 不可避免的扩散到铝硅镀液中, 从而对后续的镀层凝固组织产生影响。

众所周知, 在铝硅合金中, Fe 是一种最常见的杂质元素, 常温下在铝合金中的固溶度非常低, 仅为 0.05%^[2-3], 但有研究表明, 680 °C 条件下, Fe 在铝硅镀液中的溶解度可达 3%^[4]。因此 Fe 元素在凝固过程中常常被排斥到枝晶通道内, 从而形成各种富铁金属间化合物, 成为锌锅中的渣相。其中最常见富铁金属间化合物主要有 $\alpha\text{-Fe}$ 、 $\beta\text{-Fe}$ 相两种^[5], $\alpha\text{-Fe}$ 相一般为汉字状或骨骼状, 有时还会以鱼骨状、星状、多边形形状出现, $\beta\text{-Fe}$ 多为针状出现^[6]。

针状的 $\beta\text{-Fe}(\beta\text{-Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2)$ 相存在时对基体的割裂作用非常严重, 容易产生应力集中, 极大地影响了合金的力学性能^[7]。而 $\alpha\text{-Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ 富铁相一般呈现汉字

状, 基本上不会割裂基体, 对合金的性能影响较小^[8], 所以在实际生产中要尽可能地减少乃至避免针状富铁相的出现。

消除针状富铁相有害作用的方法主要可以通过以下途径实现: 一是设法降低 Fe 在铝合金中的含量, 使得铝液中的 Fe 含量低于析出针状富铁相的临界值; 二是改变富铁相在铝合金中的形貌, 降低乃至避免 $\beta\text{-Fe}$ 相的出现, 从而降低富铁相对合金的力学性能的危害^[9]。相对于去除铝熔液中的 Fe 来说, 添加一些化学元素, 如 Mn、Cr、Sc 和稀土元素等来改变合金中富铁相的形貌更为简单、经济^[10-12]。其中 Mn 是高铁铝硅合金中最常用的中和元素, 也是高强钢最常带入锌锅的元素, Mn 元素的加入使针状铁相向汉字状、鱼骨状富铁相转变, 能在一定程度上改善合金的力学性能^[13-14]。

因此, 作为整体研究的一部分, 本实验以 Mn 作为中和元素, 探究铝硅合金中富铁相形貌与 Mn 含量的关系, 并从热力学角度探索了 Mn 含量对 Al-10Si-2Fe 合金中富铁相形貌的影响, 为热浸镀铝硅过程提供基础理论。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51674163); 上海市科委自然科学基金资助项目(16ZR1412000)

收稿日期: 2017-12-11; 修订日期: 2018-07-30

通信作者: 吴广新, 研究员, 博士; 电话: 021-66136567; E-mail: langes@shu.edu.cn

1 实验

1.1 实验用材料与设备

实验仪器: 井式电阻炉(意丰电炉, 型号 SG2-7.5-12); XQ-1 金相镶嵌机; 上海宇舟 MP-1 型抛光机; 电子天平; 烧杯、药匙、称量纸、玻璃棒若干; 金相砂纸(600号、1000号、1500号、2000号)及抛光布若干; 金刚石抛光膏(粒度 $2.5\ \mu\text{m}$ 和 $0.5\ \mu\text{m}$)。

实验原料: 纯铝粒(纯度为 99.99%); 河北四通新材生产的铝硅合金锭(Al-15.1%Si)、铝锰合金(Al-20.28%Mn), 铝铁合金(Al-9.67%Fe)。

1.2 检测设备

金相试样用上海徕卡仪器有限公司生产的 Leica DMI5000M 型金相显微镜进行观测; 铝硅合金样品的形貌借助 VEGA-LMUH 型扫描电子显微镜进行观测; X射线仪器为日本理学电机生产的 D/max 2200V 型 X射线衍射仪。

1.3 实验方法

首先将实验中所用到的铁质坩埚钳、扒渣勺、浇铸模具、搅拌棒、氩气吹管等表面都涂上涂料并在烘箱中烘干备用, 所用涂料的成分为: 5%氧化锌, 1.5%水玻璃, 93.5%水。

之后将称量好的高纯铝以及 Al-15.1%Si 合金放入刚玉坩埚中, 并加入 1%的覆盖剂防止氧化, 覆盖剂成分为 50%NaCl 和 50%KCl。在井式炉中升温至 $750\ ^\circ\text{C}$, 待坩埚中合金完全熔化后依次加入相应量的 Al-9.67%Fe 合金、Al-20.28%Mn 合金, 并保温 30 min。等到加入的中间合金完全熔化后降温至 $720\ ^\circ\text{C}$, 通入高纯氩气进行精炼除气, 精炼时间为 1 min, 之后扒去表面的浮渣。静置到炉内温度稳定至 $720\ ^\circ\text{C}$, 浇铸到如图 1 所示的预热铁模中, 铸成尺寸为 $d30\ \text{mm} \times 170\ \text{mm}$ 的铸锭, 铁模预热温度为 $250\ ^\circ\text{C}$ 。在各个试样距离底部 15 mm 处取样并经过打磨、抛光、腐蚀后制成金相试样, 所用腐蚀液为 0.5%HF 溶液。

2 结果与讨论

2.1 Al-10Si-2Fe-xMn 合金金相观测

图 2 所示为初始铝硅合金 Al-10Si-2Fe 合金的金相图, 其中图 2(b)所示为图 2(a)中的局部放大图。从图 2

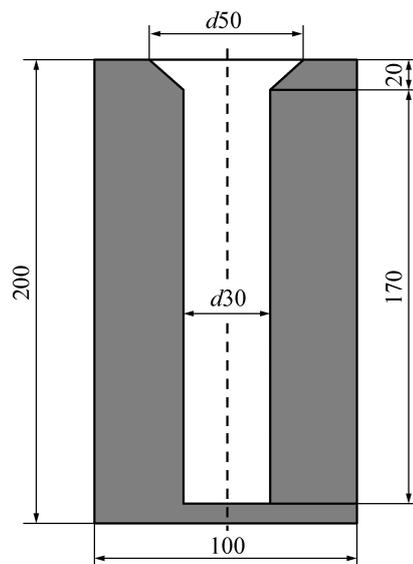


图 1 浇铸模具尺寸

Fig. 1 Sizes of casting model (Unit: mm)

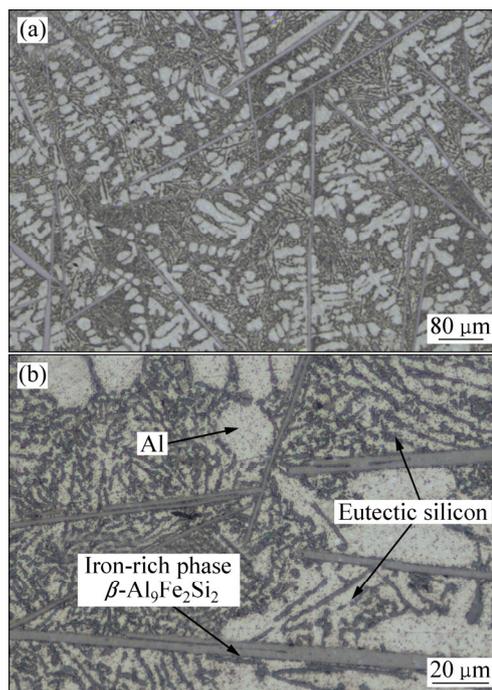


图 2 无 Mn 铝硅合金金相图

Fig. 2 LOM images of Al-Si alloy without Mn: (a) Low; (b) High

中可以看出, 初始铝硅合金中主要有三种不同的相存在, 白色的相为 Al 基体, 主要以树枝状的形态存在。枝晶间为共晶组织, 在共晶组织中存在的针状、颗粒状深灰色相为硅相。此外还存在着浅灰色的长针状富铁相, 这种长针状的相为 $\beta\text{-Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$ 。针状的富铁相分布在共晶组织之上, 会对合金基体产生严重的割裂

作用。

图3所示为不同Mn添加量时铝硅合金样品的金相图。由图3可知,在添加了0.4%Mn后合金中有少量的针状富铁相开始向汉字状富铁相转变,但富铁相主要还是以针状的形态存在。由此可见,Mn的添加量过少,只对部分针状富铁相起到改变形貌的作用后就已经被完全消耗掉了。

当添加0.6%Mn时,合金中汉字状的富铁相数量

有了明显的增加,但此时汉字状的富铁相周围还是有较多的针状富铁相存在,且结合后续XRD结果可知汉字状富铁相为 $\alpha\text{-Al}_8(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{Si}$ 。

当添加0.8%Mn时,针状富铁相已经基本上都转化成为汉字状的富铁相,在低倍金相图中已经基本看不到针状富铁相(见图2(a)),但在高倍金相图中还是能够找到少量针状的富铁相存在(见图2(b))。

当添加1.0%Mn时,合金中针状富铁相已经完全

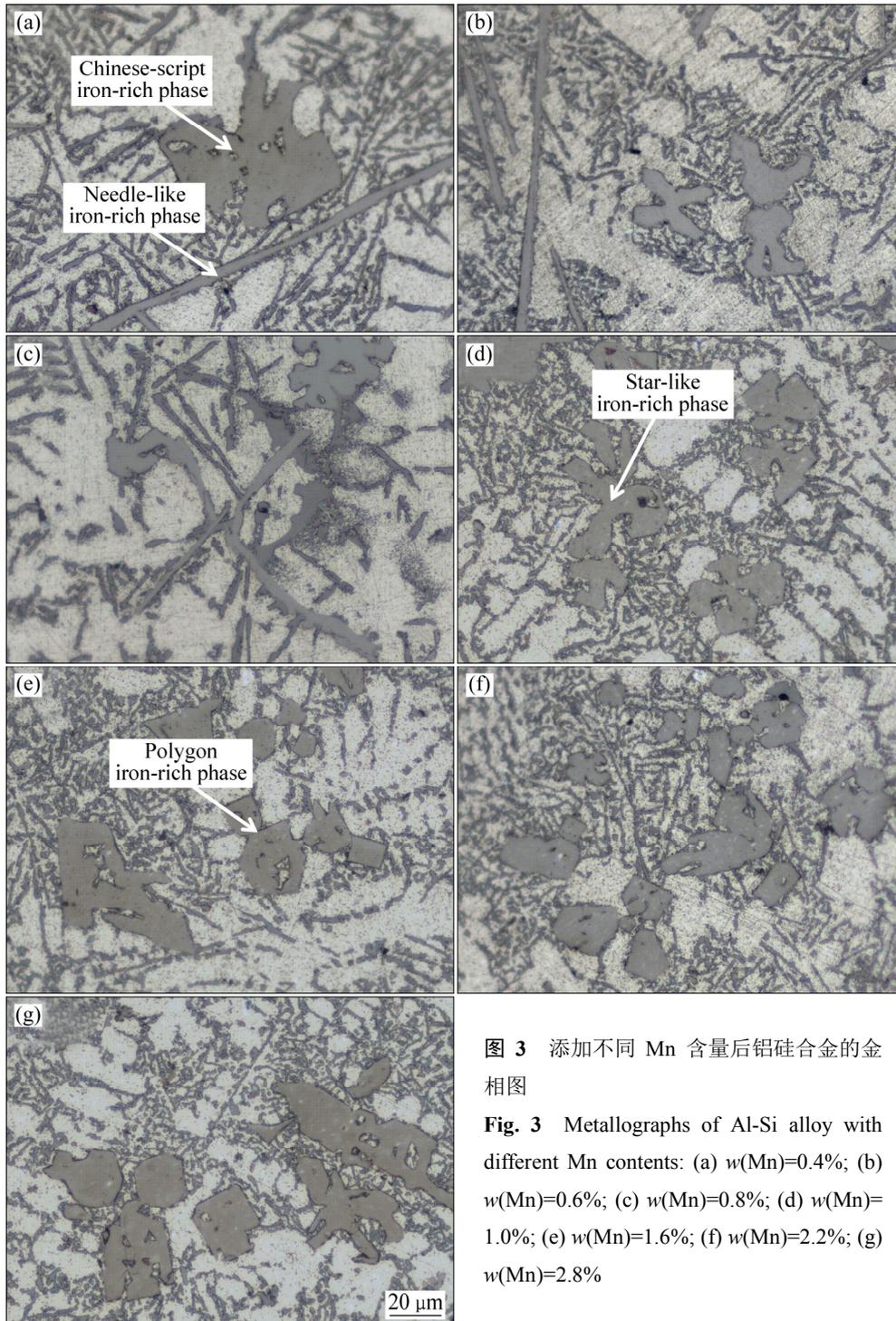


图3 添加不同Mn含量后铝硅合金的金相图

Fig. 3 Metallographs of Al-Si alloy with different Mn contents: (a) $w(\text{Mn})=0.4\%$; (b) $w(\text{Mn})=0.6\%$; (c) $w(\text{Mn})=0.8\%$; (d) $w(\text{Mn})=1.0\%$; (e) $w(\text{Mn})=1.6\%$; (f) $w(\text{Mn})=2.2\%$; (g) $w(\text{Mn})=2.8\%$

转变成了汉字状的富铁相, 此时在金相图中还可以看到一些星状的富铁相, 可见部分富铁相的形貌又一次发生了改变。

当添加的 Mn 含量达到 1.6% 时, 合金中富铁相含量明显增多, 而且此时富铁相除了汉字状之外, 还有部分富铁相开始呈现规则的多边形状。这可能是由于 Mn 的添加提高了 $\alpha\text{-Al}_8(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{Si}$ 相的结晶温度, 从而加大了 $\alpha\text{-Al}_8(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{Si}$ 与共晶 Si 结晶温度之间的差值, 使得 $\alpha\text{-Al}_8(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{Si}$ 相有足够的时间长大成为较大的多边形富铁相, 与他人的研究^[15-16]相符。

之后, 再提高 Mn 含量到 2.2% 和 2.8% 时, 富铁相形貌没有明显的变化, 主要还是由多边形富铁相以及汉字状富铁相组成。

综上所述, Mn 元素的添加能够有效地改变针状富铁相的形貌, 并且随着合金中 Mn 含量的逐步增加, 合金中的针状富铁相先转化为汉字状的富铁相, 之后会有部分汉字状富铁相转变成星状的富铁相。随着 Mn 含量的进一步提高, 星状富铁相消失, 最终生成了多边形的富铁相。

2.2 Al-10Si-2Fe-xMn 合金的物相分析

本实验取了 Mn 含量不同的各个合金试样进行了 X 射线衍射分析, 图 4 所示为各个试样的 XRD 谱。由图 4 可知, 在未添加 Mn 时合金中主要物相是 Al、共晶 Si 以及 $\beta\text{-Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$; 在添加了 0.6% Mn 时, XRD 谱线上开始出现了 $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ 的峰, 由此可见 Mn 的添加使得合金中部分 $\beta\text{-Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$ 发生了物相转变, 生成了具有 $\alpha\text{-Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ 晶体结构的 Fe-Al-Si-Mn 四元化合物; 当 Mn 含量达到 1.0% 时, XRD 谱线中已经没有 $\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$ 相的峰形, 此时合金中 $\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$ 相含量很少或者已经全部转变成了 $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ 相。此后, 再增加 Mn 含量时, 合金中没有生成新的物相。

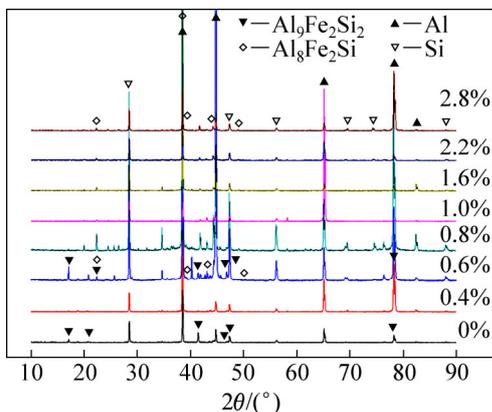


图 4 不同 Mn 含量的铝硅合金 XRD 谱
Fig. 4 XRD patterns of Al-Si alloy with different Mn contents

2.3 Al-10Si-2Fe-xMn 合金 SEM 及 EDS 检测

图 5 所示为未添加 Mn 元素时铝硅合金的 SEM 像, 表 1 所列为图 3 中各个点的 EDS 结果。由图 5 可知, 未添加 Mn 时铝硅合金主要是由浅灰色的 Al 基体、深灰色的共晶硅以及白色的针状富铁相组成, 粗大的针状富铁相分布在铝硅共晶组织上。从 EDS 结果可知, 图 5 中白色针状富铁相中 $n(\text{Al}):n(\text{Fe}):n(\text{Si})$ 约为 66:19:14, 结合表 2 可知该相比较符合 $\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$ 的摩

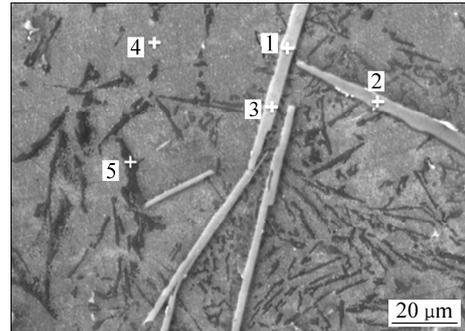


图 5 未添加 Mn 时铝硅合金的 SEM 像
Fig. 5 SEM image of Al-Si alloy without Mn addition

表 1 未添加 Mn 时铝硅合金 EDS 结果

Table 1 EDS results of Al-Si alloy without Mn shown in Fig. 5

Region	Mole fraction/%			
	Al	Si	Fe	Total
Point 1	66.18	19.22	14.60	100.00
Point 2	66.26	19.76	13.98	100.00
Point 3	65.85	19.34	14.81	100.00
Point 4	98.20	1.80		100.00
Point 5	73.92	26.08		100.00

表 2 常见的 Fe-Al-Si 相^[17]

Table 2 Compositions of Fe-Al-Si phases^[17]

Phase	Mole fraction/%		
	Al	Si	Fe
$\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Si}_3(\tau_1/\tau_9)$	44.5–21.5	18.5–41.5	~37
$\text{Al}_3\text{FeSi}(\tau_2/\gamma)$	64.8–54.4	15.2–25.6	~12
$\text{Al}_2\text{FeSi}(\tau_3)$	55.5–53.5	20.5–22.5	~24
$\text{Al}_3\text{FeSi}_2(\tau_4)$	53.5–46.0	30.5–38.0	~16
$\text{Al}_{7.4}\text{Fe}_2\text{Si}(\tau_5/\alpha)$	71.25–68.75	10.0–12.5	~18.75
$\text{Al}_{4.5}\text{FeSi}(\tau_6/\beta)$	67–65	17–19	~16
$\text{Al}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3(\tau_7)$	48.2–39.7	27.8–36.3	~24
$\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Si}_4(\tau_8)$	28.1–24.6	39.5–43.0	~32.4
$\text{Al}_9\text{Fe}_4\text{Si}_3(\tau_{10})$	57.5–58.5	17–18	~24.5
$\text{Al}_5\text{Fe}_2\text{Si}(\tau_{11})$	64.5–66.0	9.5–11.0	~24.5

尔比及 XRD 结果, 由此可以初步确定该针状相为 $\beta\text{-Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$ (或者 $\tau_6\text{-Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$)。

图 6 所示为添加 0.4%Mn 后铝硅合金的 SEM 像, 表 3 所列图 6 中各个点的 EDS 结果。根据图 6 和图 3(a)可知, 在添加 0.4%Mn 时, 合金中富铁相开始由针状向汉字状开始转变, 但主要还是以针状的形式存在。由 EDS 结果可知, 此时针状的富铁相中已经开始固溶了少量的 Mn 元素, 汉字状富铁相中固溶的 Mn 比针状富铁相中多, 由此可见少量的 Mn 元素不能完全改变针状富铁相的形貌, 只有足量的 Mn 原子固溶进了针状的 $\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$ 中才能使富铁相呈现汉字状。

由于 Mn 原子与 Fe 原子在元素周期表排列相近, 原子半径相似, Mn 原子可以与 Fe 原子相互替代, 故而可以将 Al-Si-Mn-Fe 四元化合物中 Mn、Fe 的摩尔分数看作是三元相 Al-Fe-Si 中 Fe 的摩尔分数。结合 EDS 结果及表 2 可知, 图 6 中点 1 所在的汉字状富铁相的摩尔分数为 71.09%, 其成分可以看作是 71.09%Al、17.67%Fe 和 11.24%Si, 符合 $\tau_5\text{-Al}_8(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{Si}$ 中各原子的摩尔比, 所以汉字状的富铁相可以看做是 $\alpha\text{-Al}_8(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{Si}$ 。同理点 2、点 3 所在富铁相也可以看做是 $\alpha\text{-Al}_8(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{Si}$ 。

图 7 所示为添加 1.0%Mn 时的 SEM 像, 结合图

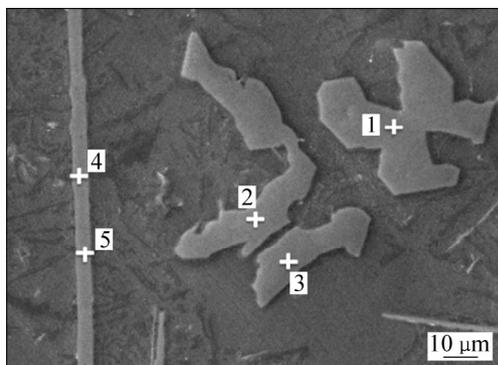


图 6 添加 0.4%Mn 时铝硅合金的 SEM 像

Fig. 6 SEM image of Al-Si alloy with 0.4%Mn

表 3 添加 0.4%Mn 后铝硅合金 EDS 结果

Table 3 EDS results of Al-Si alloy with 0.4%Mn shown in Fig. 6

Region	Mole fraction/%				
	Al	Si	Mn	Fe	Total
Point 1	71.09	11.24	6.13	11.54	100.00
Point 2	70.94	11.44	5.72	11.90	100.00
Point 3	71.19	11.10	5.93	11.78	100.00
Point 4	63.62	21.55	2.66	12.17	100.00
Point 5	64.71	20.94	2.54	11.82	100.00

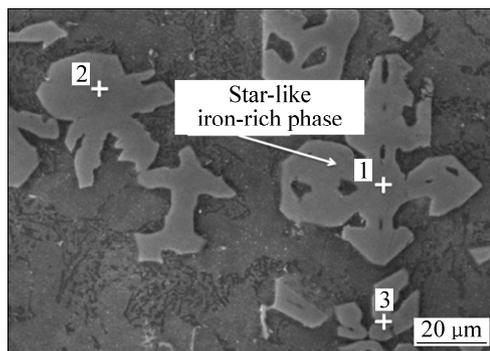


图 7 添加 1.0%Mn 时铝硅合金的 SEM 像

Fig. 7 SEM image of Al-Si alloy with 1.0%Mn

表 4 添加 1.0%Mn 时铝硅合金 EDS 结果

Table 4 EDS results of Al-Si alloy with 1.0%Mn shown in Fig. 7

Region	Mole fraction/%				
	Al	Si	Mn	Fe	Total
Point 1	70.14	12.05	9.78	8.03	100.00
Point 2	70.60	11.97	9.68	7.74	100.00
Point 3	70.12	12.35	9.58	7.95	100.00

3(d)可知, 此时针状富铁相完全转变成了汉字状富铁相, 基本上没有针状富铁相的存在。根据 EDS 结果可知, 汉字状的富铁相在成分上还是符合 $\alpha\text{-Al}_8(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{Si}$ 相的摩尔比, 但四元化合物中 Mn 含量有所上升。除此之外, 当 Mn 添加量达到 1.0% 时, 铝硅合金中还出现了星状的富铁相(即图 7 点 1 所在位置), 由图 7 中点 1 的 EDS 结果可知, 星状的富铁相成分与汉字状富铁相近似, 并没有生成其他的含 Mn 化合物。

图 8 所示为添加 2.2%Mn 时的 SEM 像, 此时铝硅合金中除了汉字状的富铁相外也有较多的多边形富铁相。由 EDS 结果(见表 5)可知, 多边形富铁相也符合 $\alpha\text{-Al}_8(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{Si}$ 的摩尔比, 所以多边形富铁相仍为

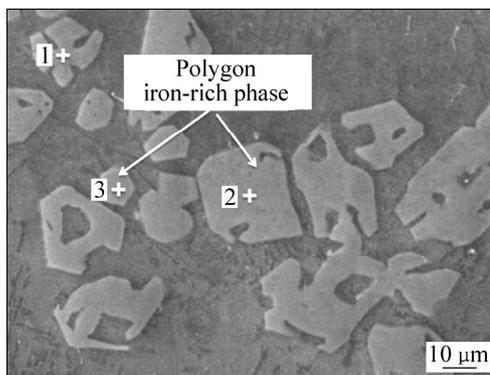


图 8 添加 2.2%Mn 时铝硅合金的 SEM 像

Fig. 8 SEM image of Al-Si alloy with 2.2%Mn

表 5 添加 2.2%Mn 时铝硅合金 EDS 结果

Table 5 EDS results of Al-Si alloy with 2.2%Mn shown in Fig. 8

Region	Mole fraction/%				
	Al	Si	Mn	Fe	Total
Point 1	70.15	12.39	12.10	5.37	100.00
Point 2	69.79	12.49	12.10	5.62	100.00
Point 3	70.38	12.13	12.23	5.26	100.00

α -Al₈(Fe, Mn)₂Si。但多边形富铁相中固溶的 Mn 含量比添加 1.0%Mn 时的又有所上升, 达到了 12.10%。

综上所述, 在 Al-10Si-2Fe 中添加 Mn 元素能够改变合金中富铁相的形貌, Mn 的添加可以使铝硅合金中针状 β -Al₉Fe₂Si₂ 相逐渐转化为汉字状、多边形富铁相 α -Al₈(Fe, Mn)₂Si 相。虽然汉字状、星状、多变形富铁相形貌各不相同, 富铁相中的 Mn 含量也有所不同, 但成分都符合 α -Al₈(Fe, Mn)₂Si 相中各原子的摩尔比。

2.4 Al-10Si-2Fe-xMn 合金凝固过程的热力学分析

Mn 对铝硅合金中富铁相形貌的改变作用可能是因为 Mn 的添加使铝硅合金在凝固过程发生了相变, 因此, 为了更好地了解 Mn 元素对铝硅合金中富铁相的影响规律, 本实验对铝硅合金的凝固过程进行热力学计算。

图 9 所示为借助 Pandat 软件^[18]计算的不同 Mn 含量下合金中 τ_6 -Al₉Fe₂Si₂ 以及 τ_5 -Al₈(Fe, Mn)₂Si 相含量与温度的关系。由图 9(a)可知, 随着 Mn 含量的不断增加, 合金中 τ_6 -Al₉Fe₂Si₂ 相的含量随之减少。由图 9(b)可知, 在 Mn 含量增加时, α -Al₈(Fe, Mn)₂Si 相的含量也随之增加。由此可知, Mn 的添加使得铝硅合金中的富铁相由 τ_6 -Al₉Fe₂Si₂ 相向转变为 τ_5 -Al₈(Fe, Mn)₂Si 相。

为了更好地了解 Mn 添加对铝硅合金凝固过程的影响, 随后又计算了 Mn 添加量为 0、2.8% 时铝硅合金的凝固路径, 其结果如图 10 所示, 表 6 所列为根据计算结果整理的各阶段物相转变过程。结合表 6 可知,

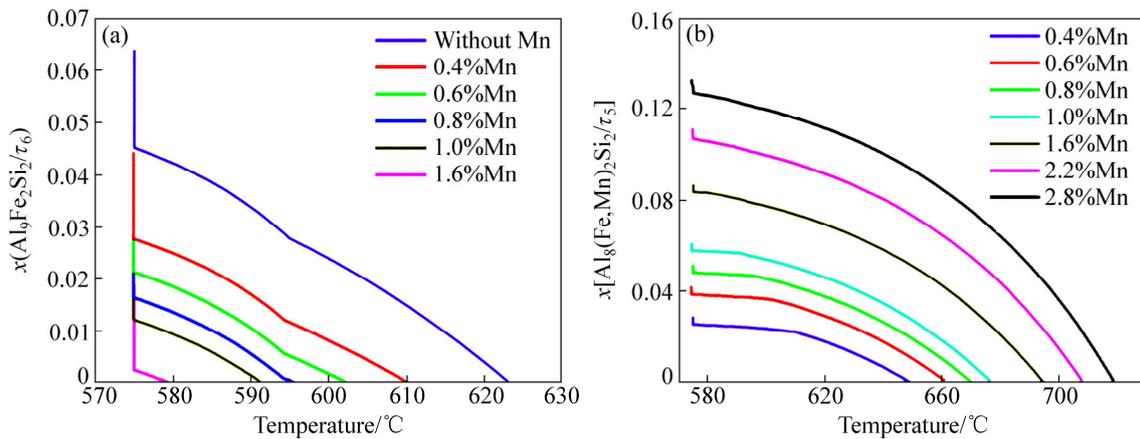


图 9 不同 Mn 含量下 Al₉Fe₂Si₂/ τ_6 、Al₈(Fe, Mn)₂Si/ τ_5 相含量与温度的关系

Fig. 9 Relationships between mole fractions of Al₉Fe₂Si₂/ τ_6 (a) and Al₈(Fe, Mn)₂Si/ τ_5 (b) and temperature at different Mn contents

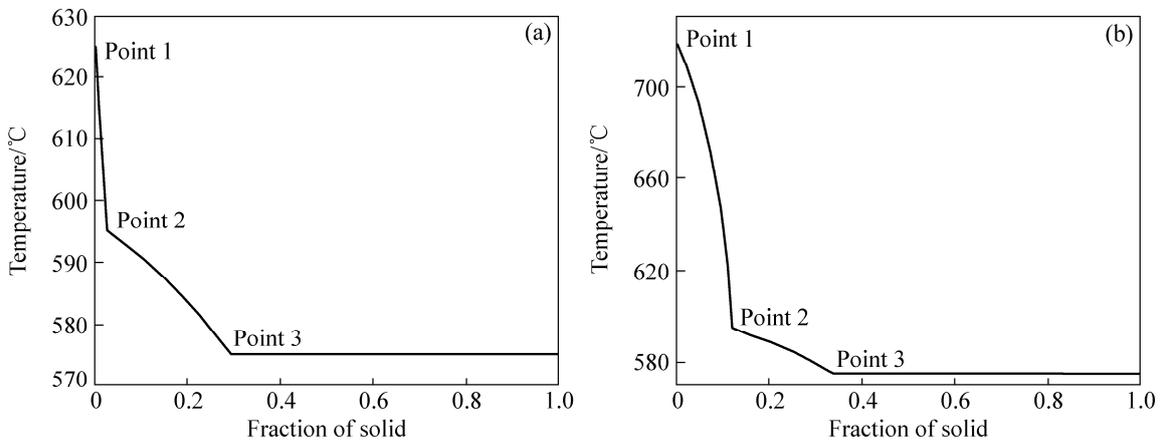


图 10 不同 Mn 添加量时铝硅合金凝固路径图

Fig. 10 Calculated solidification path of Al-Si alloy with different Mn contents: (a) Without Mn addition; (b) 2.8% Mn

表6 无 Mn 和 2.8%Mn 时铝硅合金凝固路径结果

Table 6 Results of solidification path of Al-Si alloy without Mn and with 2.8% Mn shown in Fig. 10

w(Mn)/%	Reaction	Temperature/°C
0	$L_1 \rightarrow \tau_6 + L_2$	623.1
	$L_2 \rightarrow \tau_6 + \text{Al} + L_3$	595.0
	$L_3 \rightarrow \tau_6 + \text{Al} + \text{Si}$	575.1
2.8	$L_1 \rightarrow \alpha\text{-Al}_8(\text{Fe, Mn})_2\text{Si} + L_2$	719.3
	$L_2 \rightarrow \alpha\text{-Al}_8(\text{Fe, Mn})_2\text{Si} + \text{Al} + L_3$	595.1
	$L_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_8(\text{Fe, Mn})_2\text{Si} + \text{Al} + \text{Si}$	575.6

当未添加 Mn 时, 铝硅合金凝固过程中在 623.1 °C(见图 10(a)中 Point 1)先析出的是 $\tau_6\text{-Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$, 之后随着温度降到 595.0 °C(见图 10(a)中 Point 2)后继续析出 τ_6 以及 $\alpha(\text{Al})$, 最后在共晶点 575.1 °C(见图 10(a)中 Point 3)发生共晶反应生成了 τ_6 、Al、Si。当添加了 2.8%Mn 后合金中首先在 719.3 °C(见图 10(b)中 Point 1)时析出了 $\alpha\text{-Al}_8(\text{Fe, Mn})_2\text{Si}$, 之后在 595.1 °C(见图 10(a)中 Point 2)时继续析出了 $\alpha\text{-Al}_8(\text{Fe, Mn})_2\text{Si}$ 以及 $\alpha(\text{Al})$, 并最终在共晶点 575.6 °C(见图 10(a)中 Point 3)发生共晶反应生成了 $\alpha\text{-Al}_8(\text{Fe, Mn})_2\text{Si}$ 、Al、Si。由此可见, Mn 的添加在凝固过程起始阶段就抑制了 $\tau_6\text{-Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$ 相的析出^[19], 且 Mn 的添加会提高合金液相线的温度, 使 $\alpha\text{-Al}_8(\text{Fe, Mn})_2\text{Si}$ 相有足够的时间长大成为多边形富铁相^[20], 与前述实验现象吻合。

图 11 所示为铝硅合金中 $\tau_6\text{-Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$ 和 $\tau_5\text{-Al}_8(\text{Fe, Mn})_2\text{Si}$ 相与合金中 Mn 添加量的关系。从图 11 中可以看出, 在未添加 Mn 时, 富铁相含量约占合金总质量的 6.35%, 而当 Mn 含量为 2.8%时, 合金中 $\tau_5\text{-Al}_8(\text{Fe, Mn})_2\text{Si}$ 相所占的质量分数为 13.18%, 比未添加 Mn 时

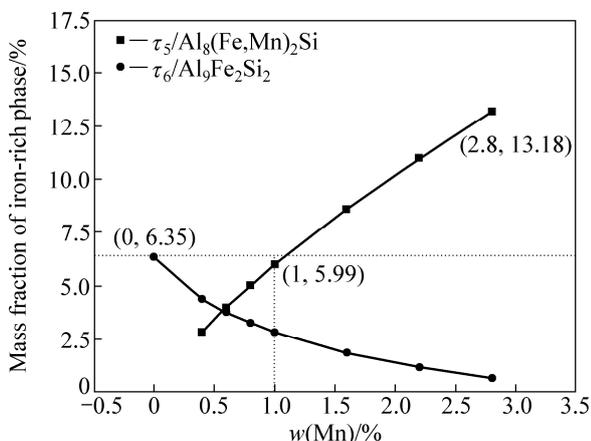


图 11 铝硅合金中富铁相含量与 Mn 含量的关系

Fig. 11 Relationship between mass fraction of iron-rich phase and Mn content in Al-Si alloy

的 τ_6 相所占的质量分数有了明显的增加, 这说明了添加过量的 Mn 会导致富铁相的增加^[21-23]。富铁相的增加会使铝硅合金的力学性能有所下降^[24], 同时富铁相的增加在热浸镀行业中来看即镀液中渣相的增加, 而渣相的增加对于热浸镀工业生产来说有不利的影响。因此, 结合镀液中渣量的问题来考虑, 铝硅熔液中 Mn 的最佳添加量应为 0.8%~1.0%。

3 结论

1) 在 Al-10Si-2Fe 中添加 Mn 元素能够改变合金中富铁相的形貌, Mn 的添加可以使铝硅合金中针状 $\beta\text{-Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$ 相转化为汉字状、多边形富铁相 $\alpha\text{-Al}_8(\text{Fe, Mn})_2\text{Si}$ 相。实验中随着 Mn 元素含量的增加, 铝硅合金中富铁相形貌转变过程如下: 针状→汉字状→星状→多边形。虽然汉字状、星状、多边形富铁相形貌各不相同, 富铁相中的 Mn 含量也有所不同, 但成分都符合 $\alpha\text{-Al}_8(\text{Fe, Mn})_2\text{Si}$ 中各原子的摩尔比。

2) 根据 XRD 结果可知, 在 Al-10Si-2Fe 合金中添加 Mn 可以使 $\beta\text{-Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$ 转化成 $\alpha\text{-Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ 相。在添加了 0.6%Mn 时, XRD 谱线上开始出现 $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ 的峰; 当 Mn 含量达到 1.0%时, XRD 谱线中已经没有 $\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$ 相的峰形, 此时铝硅合金中 $\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$ 相含量很少或者已经完全转变成了 $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ 相。之后再提高 Mn 含量时, 铝硅合金中没有生成新的物相, 与 EDS 的结果吻合。

3) 结合热力学计算可知, Mn 的添加能使 $\tau_6\text{-Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$ 相向 $\tau_5\text{-Al}_8(\text{Fe, Mn})_2\text{Si}$ 相转变。此外, 从计算结果还可以看到, 随着合金中 Mn 含量的提高, 合金中最终的富铁相含量会比未添加 Mn 时的有明显的增加, 这会增加锌锅渣相, 对热浸镀过程不利。

REFERENCES

- [1] GRAUER S J, CARON E, CHESTER N L, WELLS M A, DAUN K J. Investigation of melting in the Al-Si coating of a boron steel sheet by differential scanning calorimetry[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2015, 216(4): 89-94.
- [2] DINNIS C M, TAYLER J A, DAHLE A K. Interactions between iron, manganese, and the Al-Si eutectic in hypoeutectic Al-Si alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2006, 37(11): 3283-3291.
- [3] 宋东福, 王顺成, 郑开宏. Mn/Fe 摩尔比对 A356 铸造铝合金富铁相形态的影响[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(7): 1832-1838.

- SONG Dong-fu, WANG Shun-cheng, ZHENG Kai-hong. Effects of Mn/Fe mole ratio on iron-rich phase morphology of A356 cast aluminum alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(7): 1832-1838.
- [4] GUO M, GAO K, WANG W, WEI X. Microstructural evolution of Al-Si coating and its influence on high temperature tribological behavior of ultra-high strength steel against H13 steel[J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2017, 24(10): 1048-1058.
- [5] ANNALISA F, MATTIA M, ELETTRA F, STEFANO P, GIAN G. On the influence of Mn and Mg additions on tensile properties, microstructure and quality index of the A356 aluminum foundry alloy[J]. Procedia Structural Integrity, 2016, 2: 2238-2245.
- [6] BIDMESHKI C, ABOUEI V, SAGHAFIAN H. Effect of Mn addition on Fe-rich intermetallics morphology and dry sliding wear investigation of hypereutectic Al-17.5%Si alloys[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2016, 5(3): 250-258.
- [7] TAYLOR J A. Iron-containing intermetallic phases in Al-Si based casting alloys[J]. Procedia Materials Science, 2012, 1(8): 19-33.
- [8] 印 飞, 杨江波, 孙宝德. 高含铁量铝硅合金中铁相的凝固行为与形貌控制[J]. 上海交通大学学报, 2002, 36(1): 43-46.
YIN Fei, YANG Jiang-bo, SUN Bao-de. Solidification behaviors and microstructure morphology of iron phase in Al-Si alloys with higher iron content[J]. Journal of Shanghai Jiao Tong University, 2002, 36(1): 43-46.
- [9] 张 磊, 焦万丽, 尉海军, 姚广春. 锰结合预先热处理对铝硅合金中富铁相组织和力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(3): 368-373.
ZHANG Lei, JIAO Wan-li, WEI Hai-jun, YAO Guang-chun. Influence of manganese and pre-heat treatment on microstructure and mechanical properties of Al-Si alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(3): 368-373.
- [10] LI D, CUI C, WANG X, WANG Q, CHEN C, LIU S. Microstructure evolution and enhanced mechanical properties of eutectic Al-Si die cast alloy by combined alloying Mg and La[J]. Materials & Design, 2016, 90(5): 820-828.
- [11] MARZOUK M, JAIN M, SHANKAR S. Effect of Sr-modification on the bendability of cast aluminum alloy A356 using digital image correlation method[J]. Materials Science and Engineering A, 2014, 598(5): 277-287.
- [12] QIU C, MIAO S, LI X, Xia X, DING J, WANG Y. Synergistic effect of Sr and La on the microstructure and mechanical properties of A356 alloy[J]. Materials & Design, 2017, 114(6): 563-571.
- [13] ZHAO Q, QIAO Z, CUI X, WU Y, LIU X. Optimizing microstructures of dilute Al-Fe-Si alloys designed with enhanced electrical conductivity and tensile strength[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 650(7): 768-776.
- [14] TANG P, LI W, WANG K, DU J, CHEN X, ZHAO Y. Effect of Al-Ti-C master alloy addition on microstructures and mechanical properties of cast eutectic Al-Si-Fe-Cu alloy[J]. Materials & Design, 2017, 115(5): 147-157.
- [15] KIM H Y, HAN S W, LEE H M. The influence of Mn and Cr on the tensile properties of A356-0.20Fe alloy[J]. Materials Letters, 2006, 60(15): 1880-1883.
- [16] ZHANG Z, TEZUKA H, KOBAYASHI E, SATO T. Effects of the Mn/Fe ratio and cooling rate on the modification of Fe intermetallic compounds in cast A356 based alloy with different Fe contents[J]. Materials transactions, 2013, 54(8): 1484-1490.
- [17] RAGHAVAN V. Al-Fe-Si (aluminum-iron-silicon)[J]. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 2011, 32(2): 140-142.
- [18] CAO W, CHEN S L, ZHANG F, WU K, YANG Y, CHANG Y A. PANDAT software with PanEngine, PanOptimizer and PanPrecipitation for multi-component phase diagram calculation and materials property simulation[J]. Calphad, 2009, 33(2): 328-342.
- [19] KIM H Y, PARK T Y, HAN S W, LEE H M. Effects of Mn on the crystal structure of α -Al(Mn,Fe)Si particles in A356 alloys[J]. Journal of Crystal Growth, 2006, 291(1): 207-211.
- [20] GAO T, HU K, WANG L, ZHANG B, LIU X. Morphological evolution and strengthening behavior of α -Al(Fe,Mn)Si in Al-6Si-2Fe-xMn alloys[J]. Results in Physics, 2017, 7(3): 1051-1054.
- [21] WANG M, XU W, HAN Q. Study of refinement and morphology change of AlFeSi phase in A380 alloy due to addition of Ca, Sr/Ca, Mn and Mn, Sr[J]. Materials Transactions, 2016, 57(9): 1509-1513.
- [22] 黄晓锋, 冯 凯, 谢 锐. Mg及Mn元素对Al-Si合金显微组织和力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(8): 2196-2204.
HUANG Xiao-feng, FENG Kai, XIE Rui. Effects of Mg and Mn element on microstructure and mechanical properties of Al-Si alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(8): 2196-2204.
- [23] 马广辉, 李润霞, 白彦华, 李荣德. Si相对铸造Al-Si合金低温拉伸断裂行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(8): 1615-1623.
MA Guang-hui, LI Rui-xia, BAI Yan-hua, LI De-rong. Effect of silicon phase on tensile fracture of Al-Si alloys at low temperature[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(8): 1615-1623.
- [24] BASAK C, HARI B N. Morphological changes and segregation of β -Al₉Fe₂Si₂ phase: A perspective from better recyclability of cast Al-Si alloys[J]. Materials & Design, 2016, 108(2): 277-288.

Influence of manganese on microstructure of hot-dip Al-10Si-2Fe alloy coating

WU Guang-xin^{1,2,3}, ZHANG Jie-yu^{1,2,3}

- (1. State Key Laboratory of Advanced Special Steel, Shanghai University, Shanghai, 200072, China;
2. Shanghai Key Laboratory of Advanced Ferrometallurgy, Shanghai University, Shanghai 200072, China;
3. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: During hot-dip Al-Si alloy coating process, there will be a certain amount of Mn dissolved into the bath, which affects the solidification microstructure of the coating. In this paper, the influence of Mn addition on solidification structure and iron-rich phase in Al-10Si-2Fe alloy for hot-dip coating was studied. The results show that with the increasing of Mn, the transformation sequence of iron-rich phase in aluminum silicon alloy is as follows: needle-like→Chinese-script→star-like→polygon. The thermodynamically reasons for the transformation of β -Al₉Fe₂Si₂ phase to α -Al₈(Fe, Mn)₂Si phase in Al-Si alloy after Mn addition were explained by means of Pandat software. Moreover, the variation of slag content with Mn addition was also calculated, which shows that the optimal Mn content in Al-Si melt should be 0.8%–1.0%.

Key words: hot-dip; Al-10Si-2Fe coating; iron-rich phase, dross amount

Foundation item: Project(51674163) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(16ZR1412000) supported by the Science and Technology Committee of Shanghai, China

Received date: 2017-12-11; **Accepted date:** 2018-07-30

Corresponding author: WU Guang-xin; Tel: +86-21-66136567; E-mail: langes@shu.edu.cn

(编辑 何学锋)