

热浸镀铝层中的非晶态金属相

张 伟^{1,2}, 范志康¹, 文九巴³, 张智强⁴, 郭献军²

- (1. 西安理工大学 材料科学与工程学院, 西安 710048;
2. 洛阳理工学院 材料工程系, 洛阳 471023;
3. 河南科技大学 材料科学与工程学院, 洛阳 471003;
4. 洛阳船舶材料研究所, 洛阳 471039)

摘 要: 采用 SEM、TEM、XRD、EDS 等手段研究热浸镀铝层的微观结构和成分。结果发现, 镀铝层的表面层存在非晶态金属相。分别将热浸镀含稀土和不含稀土的铝液体急冷和缓冷后分析表明, 镀铝后的铝-铁合金液在急冷过程中具有非晶形成能力; 添加稀土后, 非晶形成能力增加, 即使在缓慢冷却条件下, 组织中也有非晶态金属相形成。

关键词: 热浸镀铝; 铝-铁合金液; 稀土; 非晶

中图分类号: TG 171; TG 113

文献标识码: A

Amorphous phase in hot dip aluminized layer of steel

ZHANG Wei^{1,2}, FAN Zhi-kang¹, WEN Jiu-ba³, ZHANG Zhi-qiang⁴, GUO Xian-jun²

- (1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China;
2. Department of Materials Engineering, Luoyang Institute of Science and Technology, Luoyang 471023, China;
3. School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China;
4. Luoyang Ship Materials Research Institute, Luoyang 471039, China)

Abstract: The microstructure and composition in hot dip aluminized layer of steel were investigated through scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffractometry (XRD) and energy dispersive spectroscopy (EDS). The amorphous phase is found in the outer layer of hot-dip aluminized layer. In order to clear the phenomenon, the Al-Fe alloy liquids used in hot dip aluminizing were quickly solidified and slowly solidified respectively. The results show that under quick solidification both Al-Fe alloy samples with or without La contain amorphous phase. While the Al-Fe alloy liquids are solidified slowly, the amorphous phase is only found in sample with La.

Key words: hot-dip aluminizing; Al-Fe alloy liquid; rare earths; amorphous phase

热浸镀铝钢因具有较好的抗腐蚀和耐磨损等性能, 已逐步应用于石化、冶金、机械、交通等领域^[1-3]。由于镀铝钢的优良性能实质上是镀层组织和性能的反映, 因此, 许多学者对镀层的微观结构进行了大量研究^[4-5]。普遍认为, 镀铝层由表面层和合金层组成, 表

面层由Al和FeAl₃相组成, 而合金层由Fe₂Al₅和少量FeAl相组成^[6-10]。

添加稀土热浸镀铝可提高镀铝钢的抗腐蚀性^[11-13], 但其机理至今仍不十分清楚。许多学者虽然提出不同的解释^[14-15], 但大多侧重于稀土改善镀铝层

基金项目: 河南省重点攻关资助项目(0423023500); 河南省自然科学基金资助项目(0511021600); 洛阳市科技计划资助项目(040221)

收稿日期: 2006-08-31; **修订日期:** 2007-04-23

通讯作者: 张 伟, 副教授; 电话: 0379-64909996; E-mail: weizhang57@163.com

塑性和表面 Al_2O_3 膜粘着性,促进表面保护性氧化膜的形成等方面,而关于稀土对镀铝层组织结构影响的研究很少。

铝基非晶合金因具有良好的耐腐蚀性能而受到人们的广泛关注。文献[16-17]已报道 Al-Fe-RE 合金急冷时具有非晶形成能力,并详细研究了其微结构特性。但至今未见在热浸镀铝层中发现非晶态金属相存在的任何报道。本文作者采用 SEM、TEM 和 XRD 等研究了热浸镀铝层的微观结构,发现热浸镀铝层中非晶态金属相的存在,进一步的研究证明,镀铝后的铝-铁合金液在急冷过程中具有非晶形成能力,添加稀土后的非晶形成能力增加。分析了稀土对其形成能力的影响。

1 实验

基材材料为 20 钢。试样尺寸为 $50\text{ mm} \times 30\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 。浸镀用铝为 A_{00} 工业纯铝和稀土 La 含量为 0.5% 的稀土铝合金。试样经除油、除锈、水洗、助镀处理后,在 $740\text{ }^\circ\text{C}$ 的铝熔液中浸镀 3 min,然后以 0.01 m/s 的速度提出,垂直悬挂在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 空气中自然冷却。

用 JSM-5610LV 型扫描电镜对镀层形貌进行观察。用 CM200 型透射电子显微镜对试样的微观结构和电子衍射花样进行分析,工作电压为 160 kV 。成分分析在 FALCON 型 X 射线能谱仪上进行。用 BD86 型 X 射线衍射仪(XRD)对镀层组织结构进行分析,工作电压为 36 kV ,电流为 30 mA ,铜靶。

实验中采用如下两种方法制作 TEM 试样: 1) 从热浸镀铝后试样表面层刮下约 $30\text{ }\mu\text{m}$ 厚的粉末,经机械研磨后捞在特制的铜网微栅膜上,进行 TEM 观察;

2) 将热浸镀铝实验用过的铝液材料迅速倒在 20 钢版上急冷或将盛有热浸镀铝实验用过的铝液材料的坩埚从加热炉中取出,在空气中冷却至室温,经线切割切出厚度为 0.8 mm 薄片,经砂纸逐级研磨至 $50\text{ }\mu\text{m}$,再用冲子冲出直径为 3 mm 的圆片,经双喷电解减薄后,制成 TEM 样品。双喷电解在 MTP-1 型双喷电解仪上进行,电压 75 kV ,电流 80 mA ,电解液为 5% 高氯酸酒精溶液,温度 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2 结果和分析

2.1 镀铝钢表面层的组织结构

实验表明,无论是否添加稀土,镀铝层都是由表面层和合金层组成,结果如图 1 所示。热浸镀不含稀土的铝液和含稀土铝液后试样表面的 X 射线衍射谱见图 2。可以看出,无论是否加入稀土,表面层都存在

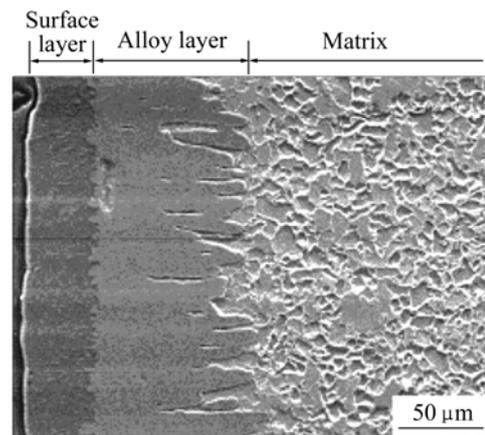


图 1 热浸镀铝后试样横截面的 SEM 形貌

Fig.1 SEM micrograph of cross-section of hot-dip aluminized steel

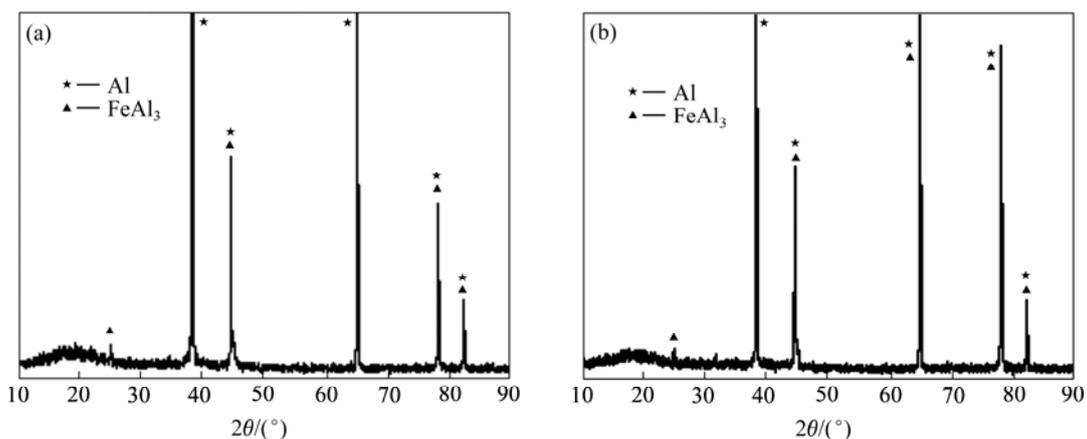


图 2 20 钢浸镀不含稀土铝和稀土铝后试样表面的 X 射线衍射谱

Fig.2 XRD patterns of surface of hot dip aluminized steel: (a) Without RE; (b) With RE

铝和 FeAl_3 相; 此外, 在大约 20° 左右, 存在一非晶相的漫散峰。这表明, 钢材热浸镀铝后, 表面层不仅存在纯铝和 FeAl_3 相, 且存在一定量的非晶物质。

为进一步证明热浸镀铝后表面层非晶相的存在, 还将试样表面层磨下后研磨成细粉, 制成透射电镜样品进行观察。图 3 所示为热浸镀稀土铝试样表面层非晶相的 TEM 照片和电子衍射谱。可以看出, 电子衍射花样为典型的非晶晕。这表明热浸镀铝后表面层确有非晶相形成。

2.2 稀土 La 对非晶相形成的影响

图 4 所示为将热浸镀铝实验用过的 0.5%La 稀土铝合金液体迅速倒在 20 钢板上急冷制得样品的 TEM 照片和电子衍射谱。可以看出, 灰色基体 1 上分布有黑色蠕虫状物 2。分别对部位 1 和 2 进行选区电子衍

射分析, 衍射花样见图 4(b)和(c), 经标定并与 ASTM 卡片中数据对照后, 可确定图 4(a)中部位 1 是 $\alpha(\text{Al})$ 相。图 4(c)的电子衍射花样内部存在典型的非晶晕, 而外层存在明锐的微晶衍射环, 经标定可确定该微晶为 $\alpha(\text{Al})$ 。这表明此种稀土铝合金液体材料急冷后可形成微晶和非晶的混合物。TEM 观察和 EDS 分析表明, 样品的部分区域还存在纯非晶合金区, 其 Al、Fe 质量分数之比约为 23:2, 并含有少量的稀土 La。这与文献 [17]中介绍的铝基稀土合金成分相当。

图 5 所示为将热浸镀铝实验用过的不含稀土 La 的铝合金液体迅速倒在 20 钢板上急冷制得样品的 TEM 照片和电子衍射谱。可以看出, 灰色基体 1 上分布有黑色蠕虫状物 3, 且黑色蠕虫状物的部分区域存在深色黑点区域 2。对 1 部位进行选区电子衍射分析可知, 灰色基体为 $\alpha(\text{Al})$ 相。对黑色蠕虫状物 3 的深色

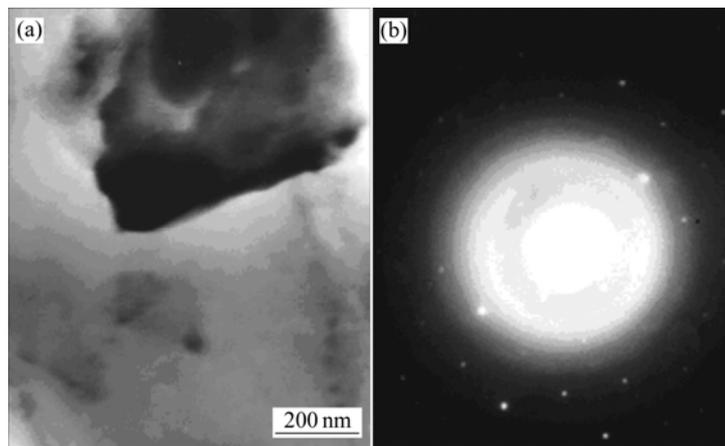


图 3 热浸镀稀土铝试样表面层非晶相的 TEM 照片和电子衍射谱

Fig.3 TEM picture(a) and electron diffraction pattern(b) of surface layer in hot dip RE-aluminized layer

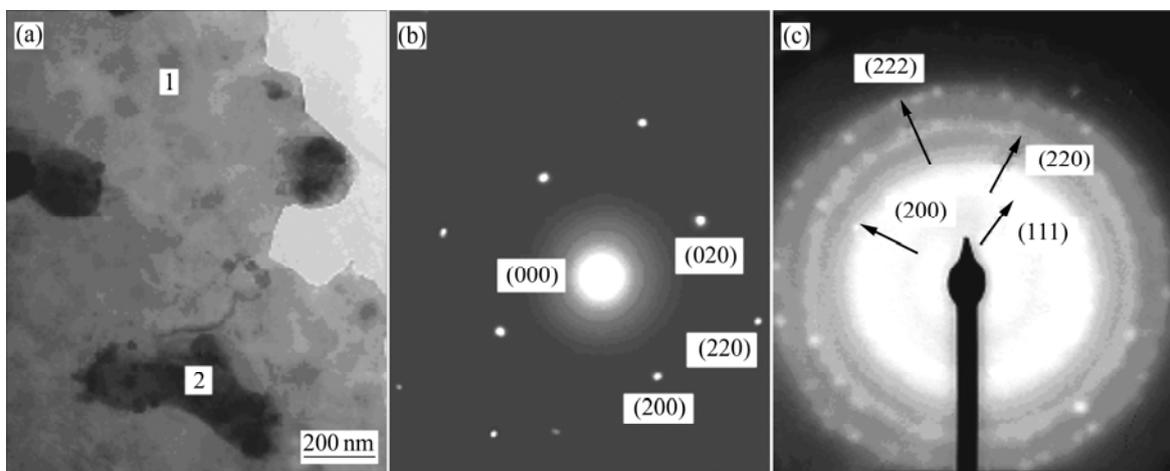


图 4 热浸镀用 0.5%La 稀土铝合金液体材料急冷样品的 TEM 照片和电子衍射谱

Fig.4 TEM picture and electron diffraction patterns of Al-Fe-0.5%La alloy liquids solidified quickly: (a) TEM picture; (b) SADP of $[001]_{\text{Al}}$ zone of position 1 in Fig.4(a); (c) SADP of position 2 in Fig.4(a)

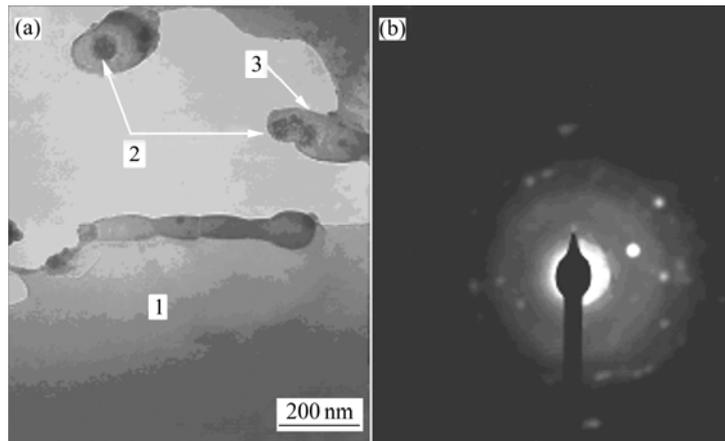


图5 热浸镀不含稀土 La 的铝液急冷样品的 TEM 照片和电子衍射谱

Fig.5 TEM picture and electron diffraction pattern of Al-Fe alloy liquids solidified quickly: (a) TEM picture; (b) SADP of position 2 in Fig.5(a)

黑点区域(箭头 2 所指)进行选区电子衍射分析, 衍射花样见图 5(b), 可以看出, 衍射花样存在非晶晕, 表明深色黑点区域为非晶相。图 6 所示为图 5(a)中黑色蠕虫状物 3 的 EDS 分析结果, 其 Al、Fe 摩尔比约为 3:1。因此可确定黑色蠕虫状物 3 为 FeAl_3 。

为进一步分析稀土对非晶形成的影响, 还将热浸镀铝实验用过的 0.5%La 稀土铝合金和不含稀土 La 的铝合金液体分别随坩埚在空气中冷却, 然后制成 TEM 样品进行观察。图 7 所示为将热浸镀铝实验用过的 0.5%La 稀土铝合金液体在坩埚中缓冷制得样品的 TEM 照片和电子衍射谱。选区电子衍射分析表明, 部位 1 为 $\alpha(\text{Al})$ 相。部位 2 的衍射花样见图 7(b), 可以看出, 电子衍射花样内部存在典型的非晶晕, 而外层存在微晶衍射环, 经标定可确定微晶为 $\alpha(\text{Al})$ 。对热浸镀铝实验用过的不含稀土 La 的铝合金液体制成的 TEM 样品进行分析, 未发现存在非晶和微晶组织。这表明,

稀土的加入提高了非晶的形成能力。

图 8(a)和(b)所示分别是热浸镀铝实验用过的 0.5%La 稀土铝合金和不含稀土 La 的铝合金液体分别

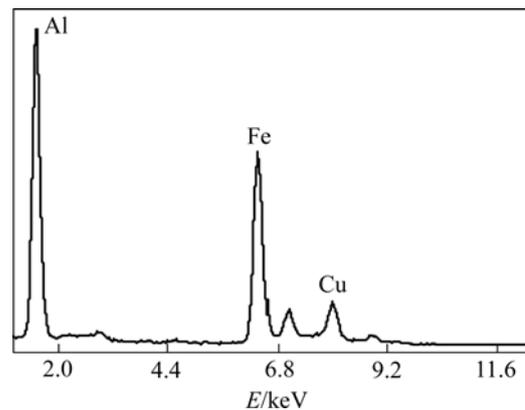


图6 FeAl_3 相的 X 射线能谱分析

Fig.6 EDS spectrum of FeAl_3 phases in Fig.5(a)

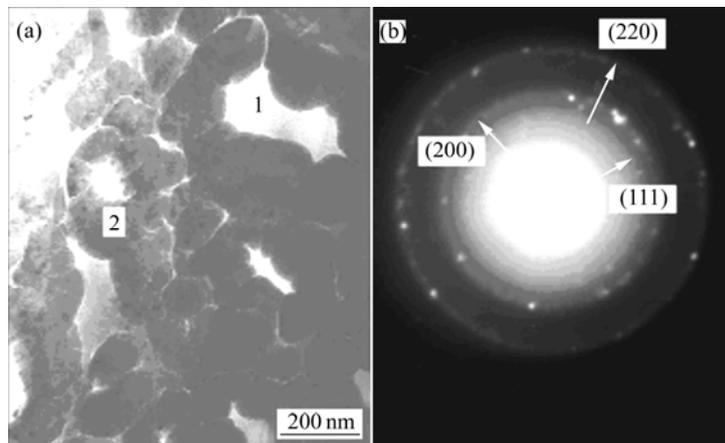


图7 热浸镀 0.5%La 稀土铝液缓冷样品的 TEM 照片和电子衍射谱

Fig.7 TEM picture(a) and electron diffraction pattern(b) of Al-Fe-0.5%La alloy liquid solidified slowly

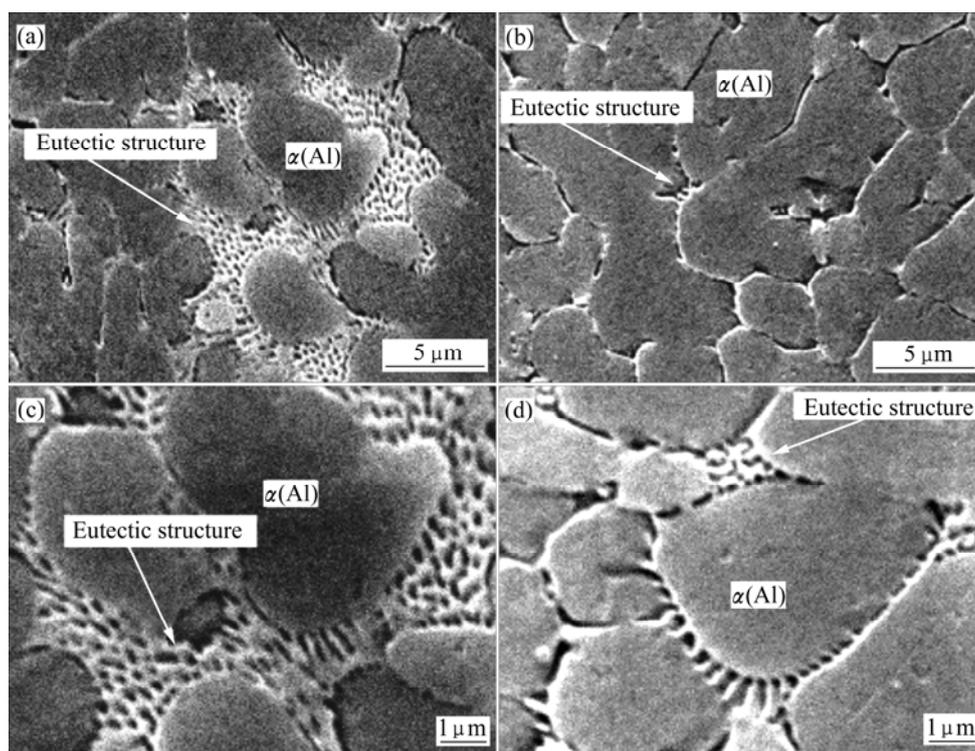


图 8 0.5%La 稀土铝合金和不含稀土铝合金液体材料急冷后样品表面的 SEM 形貌

Fig.8 SEM micrographs of surface of Al-Fe alloy liquid solidified quickly: (a) With RE; (b) Without RE; (c) Enlarged picture of Fig.(a); (d) Enlarged picture of Fig.(b)

急冷后样品表面的 SEM 形貌, 图 8(c)和(d)所示分别是图 8(a)和(b)的放大图。能谱分析表明, 图中灰色多边形为 $\alpha(\text{Al})$ 相, 在 $\alpha(\text{Al})$ 相之间的网状组织为共晶组织。从图中可以看出, 热浸镀稀土铝液比热浸镀不含稀土的铝液具有较大的共晶体形成能力。

3 讨论

许多研究表明, 共晶合金可通过金属蒸汽急剧冷却而获得非晶态金属。当金属熔融液急冷速度达到 10^6 K/s 数量级时, 由于冷却速度大, 增加了熔融液形成晶核需要的过冷度, 液态金属中的无序结构会遗传给固态, 从而形成非晶态金属。

在本实验条件下, 将助镀处理后的试样放入 740°C 的熔融铝液中浸镀 3 min, 然后提出, 放在 25°C 的空气中冷却, 制得热浸镀铝样品。这种体系没有快速的冷却速度, 但当试样放入熔融铝液中时, 必然发生铝向基体的扩散和基体中铁的溶解过程。随浸镀时间的延长和浸镀次数的增加, 熔融铝液中的铁含量逐步增大。当试样从铝液中提出时, 试样表面挂上了一层极薄的含铁量很低的熔融铝层。根据铁铝平衡相图,

Fe-Al 合金在 655°C 时发生共晶反应: $L \rightarrow \text{Al} + \text{FeAl}_3$ 。因此, 传统观点认为, 热浸镀铝后样品的表面层由共晶组织 Al 和 FeAl_3 相组成。但当试样从液态铝中提出后, 虽是在空气中冷却, 而相对表面层的厚度而言(仅 $20\sim 50\ \mu\text{m}$), 冷却速度已较快, 所以镀层中出现非晶态 Fe-Al 合金区。由于非晶态合金多以共晶合金为基础, 因此, 当冷却速度较大时, 液态铝中的无序结构会遗传给固态, 使热浸镀铝试样的表面层在共晶反应时形成非晶态金属相。

当添加稀土热浸镀铝时, 稀土净化了铝液, 降低了杂质形核的几率, 增加了过冷度, 使液态铝中的无序结构更多地遗传给固态, 形成了大量非晶态金属相。

4 结论

1) 热浸镀铝钢的镀铝层由表面层和合金层组成。表面层除纯铝和 FeAl_3 相外, 还存在非晶态金属相, 且形成原因与空冷时热浸镀铝钢表面层的共晶反应有关。

2) 热浸镀铝后的铝-铁合金液具有非晶形成能力。添加稀土后, 非晶形成能力增加, 即使在缓慢冷却条

件下, 组织中也有非晶态金属相形成。

3) 在热浸镀铝的含稀土铝-铁合金液急冷后形成纯非晶合金区, 其 Al、Fe 质量分数之比约为 23:2, 并含有少量的稀土 La。

REFERENCES

- [1] 郑毅然, 高文禄. 热浸镀铝钢材的应用与发展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1999, 11(3): 179-184.
ZHENG Yi-ran, GAO Wen-lu. Application and development of hot-dip aluminized steel[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 1999, 11(3): 179-184.
- [2] XIA Yuan, YU Sheng-xue, YAO Mei, LI Tie-fan. Effect of diffusion on coating microstructure and oxidation resistance of aluminizing steel[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2001, 11(6): 817-821.
- [3] 张伟, 张战营, 徐国辉, 文九巴, 范志康. 稀土对渗铝层/基体界面空洞生长和抗高温剥落性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(10): 1583-1588.
ZHANG Wei, ZHANG Zhan-ying, XU Guo-hui, WEN Jiou-ba, FAN Zhi-kang. Effects of rare earth on formation of voids at interface of aluminized coating/steel Matrix[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(10): 1583-1588.
- [4] 张伟, 范志康, 郭献军. 热浸镀铝钢渗铝层的微观组织及其形成机理研究现状[J]. 机械工程材料, 2006, 30(1): 9-11.
ZHANG Wei, FAN Zhi-kang, GUO Xian-jun. Coating formation mechanism and microstructure during hot dip aluminizing on steel[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2006, 30(1): 9-11.
- [5] 王杰敏, 文九巴, 张伟, 龙永强, 李全安. 热浸渗铝技术的研究现状及进展[J]. 表面技术, 2004, 33(5): 4-6.
WANG Jie-min, WEN Jiu-ba, ZHANG Wei, LONG Yong-qiang, LI Quan-an. Status and advance on hot-dipped aluminium[J]. Surface Technology, 2004, 33(5): 4-6.
- [6] Nicholls I E. Hot-dipped aluminum coatings[J]. Corrosion Technology, 1964(10): 16-21.
- [7] 夏原, 姚枚, 李铁藩. 热浸铝镀层形成过程的微观结构及形成机理[J]. 中国有色金属学报, 1997, 7(4): 154-158.
XIA Yuan, YAO Mei, LI Tie-fan. Coating formation process and microstructure during hot dip aluminizing(HDA) on steel[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1997, 7(4): 154-158.
- [8] Shahverdi H R, Ghomashchi M R, Shabestan S, Hejazi J. Microstructures analysis of interfacial reaction between molten aluminum and solid iron[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2002, 124: 345-352.
- [9] Bouayad A, Gerometta Ch, Belkebir A, Ambari A. Kinetic interactions between solid iron and molten aluminum[J]. Mater Sci Eng A, 2003, A363: 53-56.
- [10] Bouche K, Barbier F, Coulet A. Intermetallic compound layer growth between solid iron and molten aluminum[J]. Mater Sci Eng A, 1998, A249: 167-175.
- [11] 文九巴, 李全安, 张荣渊, 刘振宝. 稀土对热浸渗铝组织和耐腐蚀性影响的研究[J]. 材料热处理学报, 2002, 23(3): 69-71.
WEN Jiu-ba, LI Quan-an, ZHANG Xing-yuan, LIU Zhen-bao. The influence of rare earth on the microstructure and corrosion resistance of hot-dipped aluminum[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2002, 23(3): 69-71.
- [12] WEN Jiu-ba, ZHANG Wei, LI Xiao-yuan, LI Quan-an. Effect of La on the microstructure and corrosion-resistance of hot-dip aluminizing steel[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2004, 25(5): 1291-1294.
- [13] 文九巴, 胡鹏飞, 李晓源, 李全安, 张荣渊. 热浸渗稀土(La)铝钢在含 H₂S 介质下的耐蚀性研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16(5): 222-224.
WEN Jiu-ba, HU Peng-fei, LI Xiao-yuan, LI Quan-an, ZHANG Xing-yuan. Corrosion on behavior of lanthanum containing aluminized steel in H₂S solution[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2004, 16(5): 222-224.
- [14] 阎牧夫, 刘志儒, 朱法义. 稀土化学热处理进展[J]. 金属热处理, 2003, 28(3): 1-6.
YAN Mu-fu, LIU Zhi-ru, ZHU Fa-yi. Progress in rare earth thermochemical treatment[J]. Heat Treatment of Metals, 2003, 28(3): 1-6.
- [15] 李华飞, 郑家燊, 俞敦义. 添加稀土对 55%Al-Zn 镀层的影响[J]. 华中科技大学学报, 2003, 31(5): 107-109.
LI Hua-fei, ZHENG Jia-shen, YU Dun-yi. The effect of the addition of RE on 55%Al-Zn coating[J]. J Huazhong Univ Sci Tech (Nature Science Edition), 2003, 31(5): 107-109.
- [16] Tsai A P, Kamiyama T, Kawamura Y. Formation and precipitation mechanism of nanoscale Al particles in Al-Ni base amorphous alloys[J]. Acta Mater, 1997, 45(4): 1477-1487.
- [17] 张川江, 吴佑实, 董守义, 石元昌, 周国荣. 铝基非晶合金微观结构的特点与演变[J]. 物理学报, 2002, 51(11): 2575-2579.
ZHANG Chuan-jiang, WU You-shi, DONG Shou-yi, SHI Yuan-chang, ZHOU Guo-rong. Characteristics and evolution of microstructure in Al-based amorphous alloys[J]. Acta Physica Sinica, 2002, 51(11): 2575-2579.

(编辑 袁赛前)