

热浸铝镀层的微观结构及形成机理^①

夏原[†] 姚枚⁺ 李铁藩[†]

([†] 中国科学院金属腐蚀与防护研究所腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110015)

(⁺ 燕山大学材料系, 秦皇岛 066004)

摘 要 在一定温度下, 研究了 Q235 钢在不同时间条件下热浸铝时镀层的微观结构变化及形成机理。结果表明, 浸铝初期, 在铝铁界面产生连续的 FeAl_3 薄层; 随时间延长, 由于斜方晶格 Fe_2Al_5 相的快速生长, 抑制了 FeAl_3 相的进一步形成, 使 FeAl_3 相由初期的连续层向非连续相层转变, 而 Fe_2Al_5 相呈不均匀齿状垂直于基体表面生长。通过 SEM 及 TEM 分析了镀层形成机理并提出了镀层的结构模型。

关键词 热浸铝 FeAl_3 相 Fe_2Al_5 相 微观结构

钢的热浸铝是 Al、Fe 之间相互浸润、熔化、扩散生长的过程。由于熔剂法热浸铝工艺方法简单、有效, 因而, 引起了人们的普遍关注^[1-3]。诸多学者通过 XRD、EPMA、SEM 等测试技术对熔剂法热浸铝工艺及其镀层微观结构和形成机理进行了研究, 指出镀层生长的动力学关系符合 Arrhenius 抛物线规律。显然这是将镀层的生长视为一个整体过程来分析, 而忽视了真正具有耐蚀作用的表面层的生长, 这样势必导致在工艺参数选择上的不确切性, 也不可避免地会给生产带来某些影响。因此, 对浸铝层形成机理的研究是很有必要的。

Adam G^[4] 提出的镀层结构模型是较为完善的, 但这一模型并未被可靠的实验观测所证实。浸铝层的组成和结构, 随着工件成分的不同, 铝液成分的变化及浸镀温度、时间的不同而发生变化。目前普遍认为, 镀层中的 Fe_2Al_5 虽不是唯一组成, 却在镀层中占了很大比例, 这与 Fe_2Al_5 具有特殊的斜方晶格结构有关^[5-7]。

本文在工艺完善的基础上, 对熔剂法热浸铝镀层的形成机理进行了观察测试, 从微观结构的变化揭示出镀层的形成本质。

1 材料及试验方法

试样选用 Q235 钢, 为正火态, 其化学成分为 0.15C, 0.12Si, 0.48Mn, 0.05(S、P)。尺寸为 60mm × 30mm × 10mm。热浸铝是按如下的工艺流程进行的: 试件首先脱脂, 经热水洗, 常温除锈, 再经水洗后在 70~80℃ 的专用助镀液中浸泡 1min, 将试件烘干后热浸铝。

在研究过程中, 助镀剂、表面熔剂的配制、试样的处理都严格按照规定进行。固定提升速度为 800 mm/min。首先垂直镀层表面截取试样, 用砂纸细磨后抛光。然后用酒精冲洗、吹干。采用混合酸水溶液浸蚀镀层, 再用 4% HNO_3 酒精溶液浸蚀基体, 而 FeAl_3 相蚀刻采用 5% HF 水溶液。透射电镜的薄片采用平行膜面分层制备, 先用线切割按试样平行表面方向逐层切取 0.3 mm 薄片, 精磨至 0.03 mm, 用丙酮溶液洗净, 然后进行双喷电解减薄。电解液为甲醇: 硝酸 = 3: 1, 电压 12 V, 电解液温度控制在 -20℃。透射电镜组织结构分析在 Philips CM800/STEM 上进行, 操作电压 120 kV。浸铝镀层成分分析用电子探针, 操作电压

① 中国博士后基金资助项目 收稿日期: 1997-01-08; 修回日期: 1997-05-22 夏原, 男, 34岁, 博士后

20 kV, 电子束流为 2×10^{-8} mA。

2 试验结果与讨论

2.1 浸铝层的结构

在镀层结构研究中, 首先对浸铝工艺为 720 °C、6 min 的金相观察得出, 浸铝层由表面层(A)及过渡层(B)两部分组成, 如图 1 所示。通过对表层平行于基体不同深度截面的组织分析表明, 最表层与镀液的成分一致, 其形态见图 2(a)。而接近镀层/基体的界面处为 α -Al 及针片状相(FeAl_3)组成的混合态组织(如图 2(b)所示)。EPMA 分析得出针片状相 Al 含量

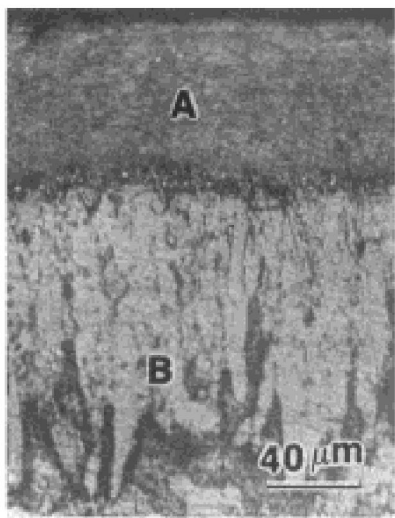


图 1 Q235 钢热浸铝截面组织

为 75.8%, 根据 Fe-Al 平衡相图^[8]可确定为 FeAl_3 相, 可见表面层由 α -Al 及少量 FeAl_3 组成。在热浸铝过程中过渡层的生长很快, 呈典型的锯齿状结构, 见图 1(B) 处。

2.2 过渡层微观结构的 TEM 分析

浸铝形成的外表层与镀液的成分及形态一致, 本文未对表层做深入的 TEM 分析。而过渡层中 Al、Fe 相互扩散将随成分变化形成不同新相, 显然这一过程的相结构将出现较大变化。

图 3 示出了浸铝形成的过渡层 TEM 照片及电子衍射谱。从图 3(a) 可看出, 过渡层中部的块状相互相挤碰在一起, 据图 3(b) 的电子衍射谱可确认为 Fe_2Al_5 相。显然这是由于 Fe_2Al_5 相快速生长而出现晶粒相互协调的结果。通过分析过渡层齿尖部截面的 TEM 像(如图 3(c)), 可以发现, 在 Fe_2Al_5 相块状晶界上有黑色块状组织出现。经能谱分析鉴定, 黑色块状组织为 FeAl 相。显然它的形成是由于 Fe_2Al_5 相在生长过程中, 外部 Al 原子供应不充足而产生浓度起伏, 降温时在某些区域形成的。图 3(d) 示出了 FeAl 相的衍射斑点和指数化结果。

2.3 浸铝层形成过程组织观察

图 4 给出浸铝初期界面组织形貌的变化。在浸铝初期 5 s 时(图 4(a)), 在界面形成约 7 ~ 8 μm 的过渡层。EPMA 分析表明, 其铝原子

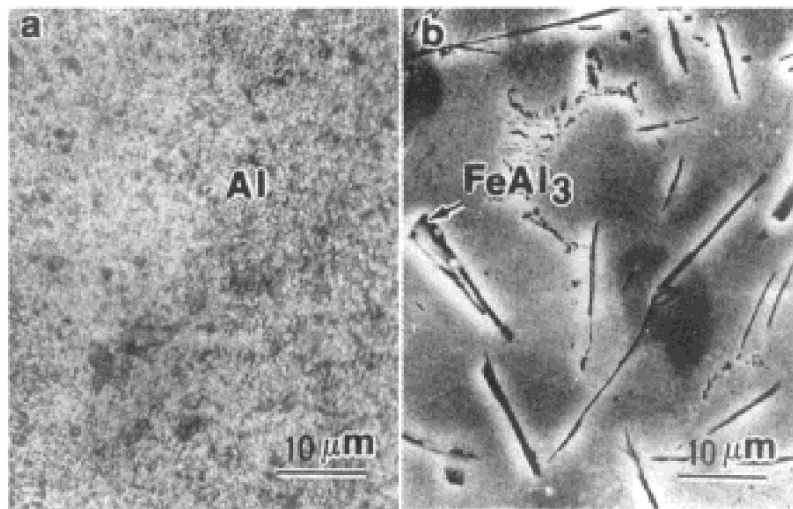


图 2 表面层平行于基体不同表面组织形态

(a) —10 μm ; (b) —50 μm

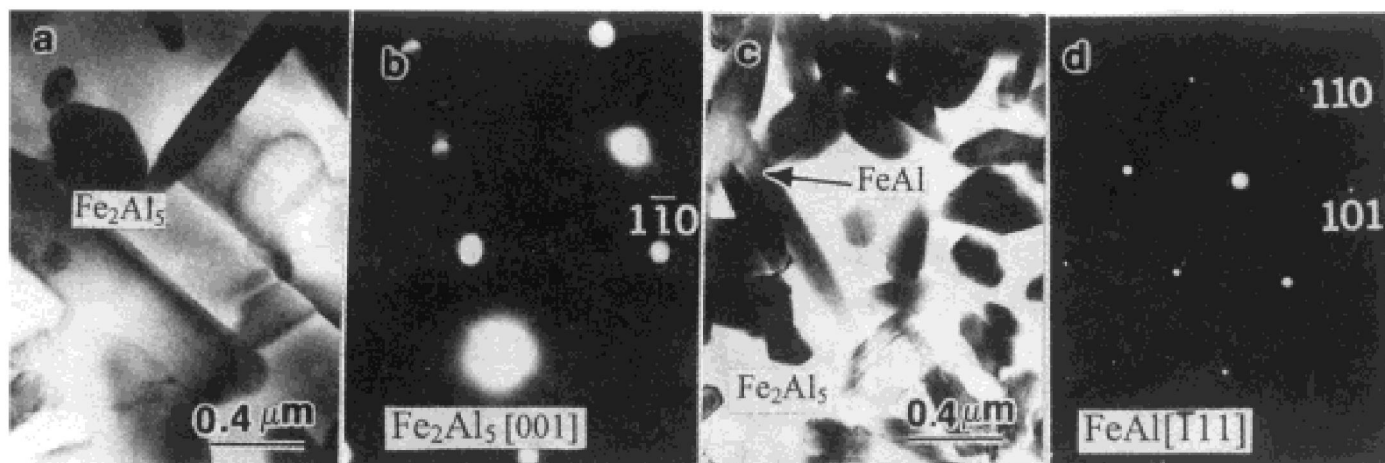


图 3 距表面不同深度的过渡层 TEM 照片

(a) —距表面 90~110 μm 的 TEM 像; (b) —(a) 中 Fe_2Al_5 的衍射花样;
(c) —距表面 150~170 μm 的 TEM 像; (d) —(c) 中 FeAl 的衍射花样

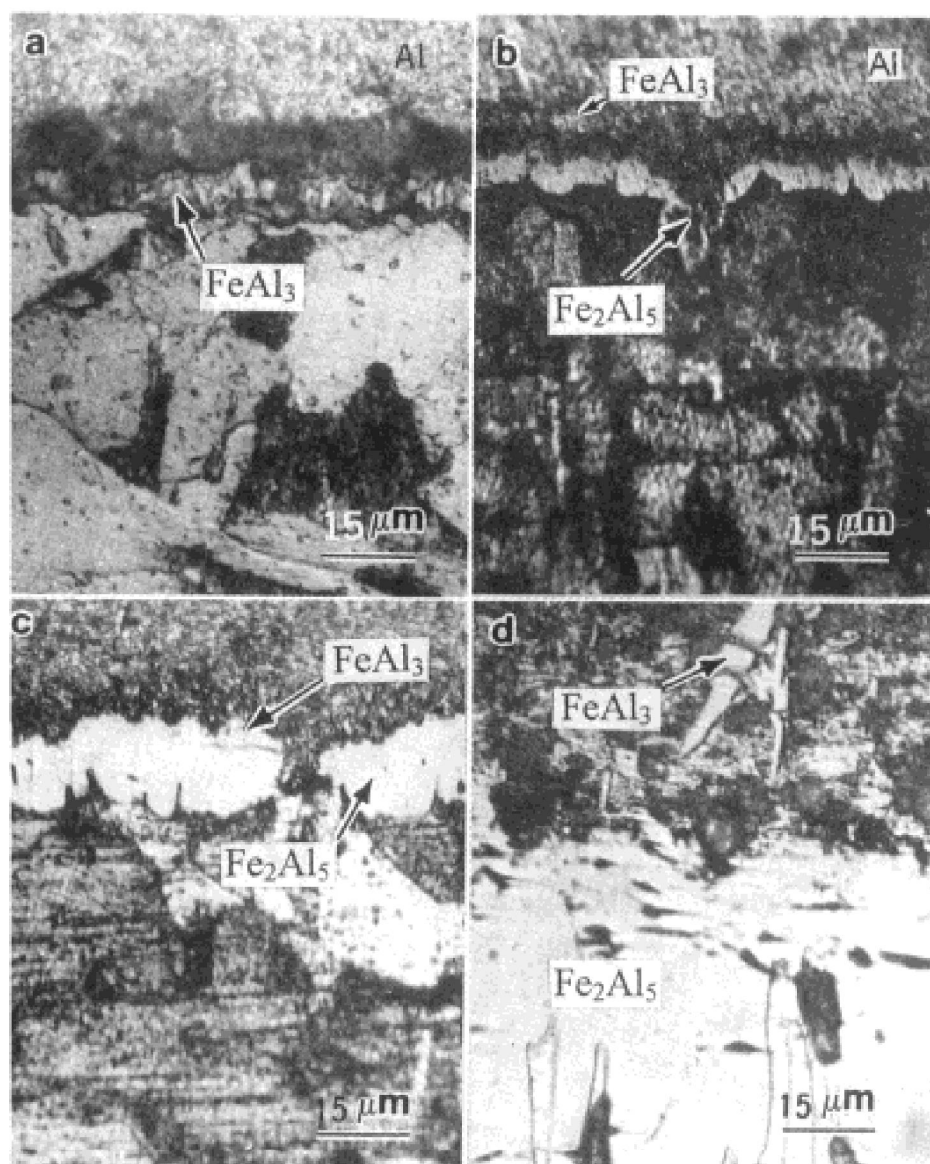


图 4 热浸铝初期过程界面组织形貌的变化

(a) —5 s; (b) —10 s; (c) —20 s; (d) —50 s

浓度为 76.5%。由 Fe-Al 平衡相图得出, 其相结构为 FeAl_3 相。

当延长浸铝时间至 10s 时(图 4(b)), 铝原子向基体中扩散速度加大, 界面呈“单齿状”形态, 并垂直于基体表面生长。此时, 界面的 FeAl_3 相呈不连续形态存在于表面层与“单齿状”相之间, 其厚度也减小至 3~4 μm 。

而当进一步延长浸铝时间至 20s 时, 在界面几乎观察不到完整的 FeAl_3 相(见图 4(c))。EPMA 分析表明, FeAl_3 相已转变为碎块形态。由图 4(d) 可看出, 在浸铝时间为 50s 时, 过渡层中主要为不均匀齿状相继续向心部生长。

2.4 浸铝层形成机理分析

研究表明, 在浸铝初期, 由于基体表面与铝液之间温差较大, 在浸入铝液的瞬间, 液态铝在基体表面凝固。而在随后的空冷过程中, 界面处的 Al、Fe 原子产生扩散而形成 FeAl_3 相。延长至 10s 时, 便出现“单齿状”相向心部延伸。通过对“齿状物”的成分分析得出, 其铝原子成分在 70%~72% 之间变动, 由相图可确定为 Fe_2Al_5 。可见 Fe_2Al_5 的生长是在穿过 FeAl_3 相层的条件下进行的。

Bahadur A^[1] 及 John E N 等人^[9] 认为, 浸铝内层合金层中只有 Fe_2Al_5 相, 其余金属间化合物(如 FeAl_2 相、 FeAl_3 相等)均未出现。而本研究表明, 浸铝初期 5s 时, 由于在 Al、Fe 界面处发生局部瞬时降温, 导致初期已形成的 FeAl_3 化合物不再向熔融铝内部生长, 并停滞在界面处。但随着界面 Al、Fe 原子的相互扩散, 斜方晶格的 Fe_2Al_5 相以较高的速度生长, 并形成柱状晶区域, 进一步扩散只能导致 FeAl_3 相呈不连续状态。

从图 4(d) 的观察发现, 热浸铝 50s 以后, 在表面层中清晰可见针状 FeAl_3 相。由于铁在铝中的最大可溶解量仅为 1.7%, 这样在表面层中过量的 Fe 便只能以金属间化合物(如 FeAl_3 相)的形式存在。由于表层中富铝, 便促使 FeAl_3 相在随后的冷却中形成。

通过分析得出, 在浸铝开始的 5s 钟内, 由

于瞬间降温, 在铝铁界面产生连续富铝的 FeAl_3 薄层, 说明铁在铝液中的熔解发生在过渡层形成之前。但同时铁表面也有铝原子吸附, 随时间延长, 在铁中也形成过渡层, 破坏了 FeAl_3 相的稳定性。进一步延长时间, 主要发生 Fe_2Al_5 晶体的长大。对 Q235 钢浸铝过程的机理分析发现, FeAl_3 的形成在最初 20s 是可以形成连续相层的。但随时间延长, 正是由于 Fe_2Al_5 相的特殊结构^[10], 铝原子可通过 Fe_2Al_5 晶格高速度扩散和生长, 从而导致界面 Al 向过渡层中富集, 由于 Fe_2Al_5 的快速生长, 反而抑制了 FeAl_3 相的形成。这样使已形成的 FeAl_3 薄层一方面做为 Fe_2Al_5 相生长所需铝原子的供应源, 另一方面也剥离游离于表面层中, 最终转为非连续相层。据实验分析, 我们给出了如图 5 所示的不同时间钢热浸铝层的生长示意图。

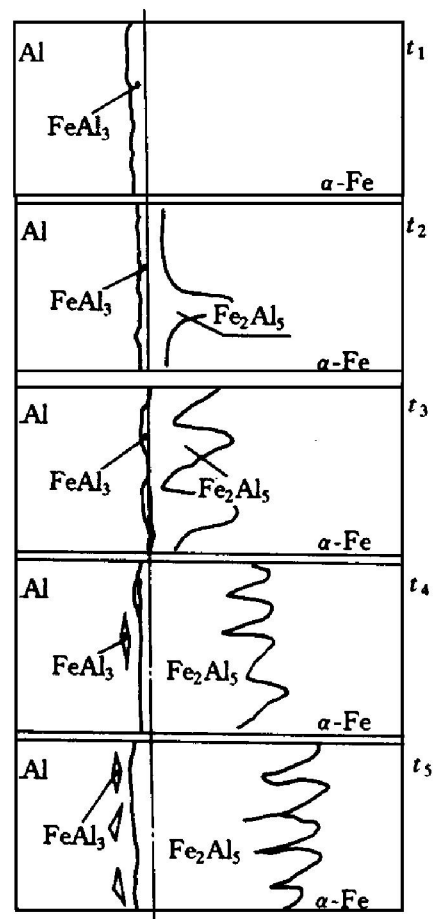


图 5 Q235 钢热浸铝层在不同时间的生长示意图

参考文献

3 结论

(1) 热浸铝层由表面层及过渡层组成。表面层的组织主要是 α -Al(其中有少量 FeAl_3 针状物析出)。过渡层的组织主要由 Fe_2Al_5 及少量 FeAl 组成。

(2) 组织观察表明,在热浸铝初期,由于瞬间降温,在铝铁界面产生连续的 FeAl_3 薄层。随时间延长,由于 Fe_2Al_5 的快速生长,由初期的“单齿”逐渐变化为多齿,最后形成柱状晶区域,抑制了 FeAl_3 相的生长,进一步扩散只能导致 FeAl_3 相呈不连续状态。而 Fe_2Al_5 相呈不均匀齿状垂直于基体表面生长,使浸铝层组织呈锯齿状形态。

- 1 Bahadur A, Mohanty O N. Transactions JIM, 1991, 32 (11): 1053.
- 2 Townsend H E, Borzillo A R. Materials Performance, 1996, 4: 29.
- 3 夏原,姚枚,张瑞平.中国有色金属学报,1996,6 (1): 77.
- 4 Adam G *et al*, Metallurgical Transactions A, 1977, 8A(4): 973.
- 5 Selverian J H, Marder A R. Metallurgical Transactions A, 1989, 20A(3): 543.
- 6 Eggeler G, Auer W. J Materials Science, 1986, 21(11): 3348.
- 7 Gerhard L. Practical Metallography, 1977, 14: 251.
- 8 武汉材料保护研究所.钢铁化学热处理金相图谱.北京:机械工业出版社.1980: 3.
- 9 John E N. Corrosion Technology, 1964, 10: 16.
- 10 Heumann T, Dittrich N A. Metalk, 1959, 50: 617.

COATING FORMATION PROCESS AND MICROSTRUCTURE DURING HOT DIP ALUMINIZING(HDA) ON STEEL

Xia Yuan[†], Yao Mei⁺, Li Tiefan[†]

[†] Corrosion Science Laboratory, Institute of Corosion & Protection of Metals,
Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015

⁺ Department of Material Engineering, University of Yanshan, Qin Huangdao 066004

ABSTRACT The microstructure of aluminized coating and coating formation process of hot dip aluminizing (HDA) under definite temperature were investigated. It were shown, at the initial HDA stage, FeAl_3 phase formed continuously between interface of Al and Fe; however, the growth of FeAl_3 phase restrained by the faster growing rhombic Fe_2Al_5 phase with the time increasing, which causes FeAl_3 phase to turn from continuous to intermittence, Fe_2Al_5 phase grows vertical to surface unevenly and makes HDA coating be serrated morphology. Finally, microstructure model of HDA coating and coating formation process were put foreword firstly by TEM and SEM analysis.

Key words hot dip aluminizing(HDA) FeAl_3 phase Fe_2Al_5 phase microstructure

(编辑 朱忠国)