

热浸镀锌铝的界面反应机理

彭浩平^{1,2,3}, 苏旭平¹, 王建华¹, 李智³, 刘亚¹

- (1. 常州大学 先进金属材料常州市重点实验室, 常州 213164;
2. 常州大学 江苏省油气储运技术重点实验室, 常州 213016;
3. 湘潭大学 材料设计及制备技术湖南省重点实验室, 湘潭 411105)

摘要: 通过热浸镀和扩散偶试验研究铁基与 4 种锌铝熔池成分合金 Zn-0.2%Al、Zn-5%Al、Zn-25%Al、Zn-55%Al(质量分数)之间的界面反应过程, 提出热浸镀锌铝中扩散通道移动对合金层形成的控制机理。结果表明: 热浸镀(扩散偶)初期, 扩散通道均沿两相区共轭线(tie-line)穿过熔池成分液相与对应的 Fe-Al 化合物构成的两相区, 铁基表面优先形成对应的 Fe-Al 化合物的连续层状组织。随着热浸镀(扩散)时间的延长, 扩散通道具有逐渐向两扩散组元成分点连线移动的趋势, 一旦扩散通道切割熔池成分液相与对应的 Fe-Al 化合物构成的两相区共轭线, 初期形成的 Fe-Al 化合物层失稳破裂, 导致镀层合金层(扩散层)快速增厚。

关键词: 热浸镀锌铝; 扩散偶; Zn-Fe-Al 体系; 界面反应; 扩散通道

中图分类号: TG111.3, TG111.5

文献标志码: A

Interface reaction mechanism for galvanizing in Zn-Al baths

PENG Hao-ping^{1,2,3}, SU Xu-ping¹, WANG Jian-hua¹, LI Zhi³, LIU Ya¹

- (1. Key Laboratory of Advanced Metal Materials of Changzhou City, Changzhou University, Changzhou 213164, China;
2. Key Laboratory of Oil and Gas Storage and Transportation Technology of Jiangsu Province, Changzhou University, Changzhou 213016, China;
3. Key Laboratory of Materials Design and Preparation Technology of Hunan Province, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: By galvanizing and diffusion couple experiments, the interface reactions between the iron-base and different baths, which are Zn-0.2%Al, Zn-5%Al, Zn-25%Al and Zn-55%Al (mass fraction), were studied, respectively. The controlled mechanism of alloy layer formation in the process of galvanizing by the diffusion path change was proposed. The results show that in the beginning of galvanizing (diffusion couple), the diffusion path crosses the two-phase region of melting bath point composition and the relevant Fe-Al compound following its tie-line, the Fe-Al compound forms on the iron-based surface firstly. With the immersion (diffusion) time increasing, the diffusion path trends to move gradually to the line connecting with two diffusion component points. Once the diffusion path cuts the tie-line of the two-phase region of melting bath and the relevant Fe-Al compound, the first Fe-Al compound layer is steadiness losing and breaking, which makes the thickness of coating alloy layer (diffusion layer) increase rapidly.

Key words: hot-dipping Zn-Al; diffusion couple; Zn-Fe-Al system; interface reaction; diffusion path

锌铝合金镀层因其兼具了铝的耐久保护特性和锌的牺牲阳极保护特性, 在耐蚀性能上具有很大的优势。

ZHU 和 WANG^[1]研究了 Zn-5%Al 和 Zn-50%Al(除特殊注明外, 其他均为质量分数)镀层在海水中耐蚀性差

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50971110, 50971111)

收稿日期: 2011-10-21; 修订日期: 2012-07-02

通信作者: 苏旭平, 教授, 博士; 电话: 0519-86330982; E-mail: sxping@cczu.edu.cn

异, 李黎等^[2]对比分析了热浸镀锌及锌铝合金镀层在模拟海洋大气环境中的腐蚀行为; 研究发现, 锌铝镀层的防腐性能比纯锌单一镀层的耐蚀性能更好, 同时锌铝镀层因加工性能优越等特点而得到广泛应用^[3-4]。然而, 邱向伟等^[5]认为镀锌铝钢板的延展性能存在一定局限性, 影响了其在汽车板等行业的应用。锌铝合金镀层生产过程中, 锌铝熔池中的铝与铁基之间具有极强的亲和力, 能优先与铁基反应在其表面生成 Fe-Al 金属间化合物层。该化合物层在锌铝镀层形成的过程中起到极为重要的作用。在含硅钢一般镀锌中, 由于存在硅反应, 引起镀层迅速增厚, 在局部位置还会形成爆发组织, 使得镀件表面粗糙, 并降低镀锌钢板的加工性能^[6-8]。在含硅钢连续镀锌中, 为改善镀层性能而在锌池中加入适量的铝, 钢带进入锌池之后优先与铝反应, 在铁基表面形成致密的 Fe_2Al_5 抑制层, 使得 Fe-Zn 化合物的形成和增厚受到阻碍, 对含硅钢 Fe-Zn 之间的反应具有明显的抑制作用。但在锌浓度极高的锌池环境下, Fe_2Al_5 抑制层将很快消失, 从而失去对 Fe-Zn 之间反应的抑制作用。实际生产过程中, 为得到合格的镀锌产品, 需保证镀层在 Fe_2Al_5 化合物消失之前冷却凝固, 这样才能发挥 Fe_2Al_5 层的抑制作用。

已有的文献对含 5%Al 的 Galfan 锌铝合金镀层中金属间化合物相形成进行了报道^[6,9]。早期研究认为, 该金属间化合物相具有和 FeAl_3 同型的结构, 也有研究认为该金属间化合物为 Fe_2Al_5 相或者 Fe-Al、Fe-Zn 相的混合, 而 GHUMAN 和 GOLDSTEIN^[10]认为生成的金属间化合物为 $\text{Fe}_2(\text{AlZn})_5$ 。CHEN 等^[9]确定生成的金属间化合物为含锌化合物 $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{-Zn}_x$ 和 $\text{FeAl}_3\text{-Zn}_x$ 的混合物, 最初在铁基表面局部形成的化合物主要是 $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{-Zn}_x$ 相, 在长时间的热浸镀之后, 将会形成大量不连续的 $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{-Zn}_x$ 和 $\text{FeAl}_3\text{-Zn}_x$ 相, 使得金属间化合物层急剧增厚。Zn-55%Al 镀层有着独特的镀层结构和更好的耐蚀性^[11], 但由于铝含量很高, 镀层形成过程中 Fe-Al 之间的反应更为剧烈。SELVERIAN 等^[12]研究表明, 铁片在 590 °C 下浸镀 4 s 之后, 在铁基表面形成一定厚度致密的 FeAl_3 相层; 随着浸镀时间的延长, 在 610 °C 下浸镀 81 s 后, 在铁基表面优先形成的致密的 FeAl_3 相层破裂, 合金层变薄而且不连续, 部分铁基体表面与液相直接接触, 在基体附近的自由锌铝层中形成大量以 Fe_2Al_5 为核心、外层环绕着 FeAl_3 的颗粒相。

从以上已有的研究可以看出, 锌铝镀层在形成过程中均与 Fe-Al 之间的反应有着密切的关系, 但也由于铝含量的差异使得不同类型的锌铝合金镀层的界面反应存在一定的区别。连续镀锌时钢板进入锌池后优

先形成 Fe_2Al_5 抑制层, 但优先形成的 Fe_2Al_5 抑制层随着热浸镀时间的延长会失稳而破裂。引起连续镀锌中 Fe_2Al_5 抑制层的破裂、产生 Fe-Zn 相爆发组织的影响因素较多, 如铁基和锌池的化学成分、浸镀时间等。对于导致 Fe_2Al_5 抑制层的破裂和 Fe-Zn 相的形成原因目前仍没有定论。NISHIMOTO 等^[13]提出的液相中铝的贫化理论认为, 抑制层附近铝含量低导致 $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{-Zn}$ 抑制层的溶解, 从而形成更稳定的 Fe-Zn 化合物; 其他研究者提出的抑制层的富集理论和锌扩散穿过抑制层理论^[14]对抑制层的破裂的解释均存在一定的局限性。对于 Zn-5%Al 锌铝镀层前期在铁基体表面形成 $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{-Zn}_x$ 相, 而后出现大量的不连续的 $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{-Zn}_x$ 和 $\text{FeAl}_3\text{-Zn}_x$ 相的现象, 以及 Zn-55%Al 锌铝池中首先形成的致密 $\text{FeAl}_3\text{-Zn}_x$ 相层的逐渐消失变得不连续的现象, 目前同样没有得到全面的解释。查明在热浸镀过程中随着浸镀时间延长, 优先形成的合金层(包括抑制层)破裂的原因至关重要, 有必要进一步研究该系列合金镀层中优先形成的合金层失稳破裂机理。锌铝镀层的形成与生长过程都与 Zn-Fe-Al 三元体系有着密切的关系, 对锌铝镀层的分析往往需借助 Zn-Fe-Al 三元相图^[15-17]。本文作者选取与实际生产具有密切关系的 4 种锌铝熔池成分(质量分数)合金 Zn-0.2%Al、Zn-5%Al、Zn-25%Al 和 Zn-55%Al 进行实验研究, 并结合 Zn-Fe-Al 三元相图, 提出热浸镀锌铝中扩散通道移动对合金层形成的控制机理, 并分析扩散通道变化与界面反应合金层组织形成过程的相互关系。

1 实验

实验研究工业纯铁片与 Zn-0.2%Al、Zn-5%Al、Zn-25%Al、Zn-55%Al 4 种锌铝熔池成分合金相互作用的关系, 工业纯铁片成分如表 1 所列。

表 1 实验工业纯铁片化学成分

Table 1 Chemical composition of industrial pure iron (mass fraction, %)

Mn	Si	Zn	Al
<0.003 5	<0.003	<0.002	<0.001
O	C	Fe	
<0.001	<0.000 5	99.99	

1.1 热浸镀

将工业纯铁切割成 12 mm×12 mm×3 mm 薄铁片, 锌铝熔池采用纯度(质量分数)均为 99.99% 碎块、

铝块配制。铁片经过钻孔、表面打磨之后按如下工艺流程进行预处理: 15%NaOH(质量分数)溶液碱洗除油 3 min (70~80 °C)→水冲洗→10%~15%盐酸(质量分数)酸洗除锈 5min(室温)→水冲洗→助镀剂溶液助镀处理 3~5 min (70~80 °C)→100 °C烘干 3~5 min。不同铝含量熔池采用不同助镀剂: Zn-0.2%Al 熔池采用 $\text{NH}_4\text{Cl-ZnCl}_2$ 溶液(氨锌摩尔比为 1.2:1)为助镀剂; Zn-55%Al 熔池采用 3% K_2ZrF_6 、 AlF_3 、HF 混合溶液作为助镀剂。将装有质量为 1 000 g 的锌铝熔池合金的石墨坩埚置于电阻炉加热熔化, 将 K 型热电偶插入锌铝熔池, 采用测温仪监测熔池温度, 控制熔池温度处于合金成分液相线温度以上(30±5) °C。当温度稳定后进行热浸镀试验, 热浸镀后镀件迅速水淬。

1.2 扩散偶

采用扩散偶的方法对铁基与 Zn-5%Al、Zn-25%Al 熔池成分合金界面反应进行研究。将工业纯铁切割成 4 mm×3 mm×3 mm 小铁块, 打磨清洁其表面。纯度均为 99.99%, 粒度小于 74 μm 的锌粉和铝粉按熔池成分配制, 充分混合均匀后将铁块包裹, 处于液压机中压制成药片, 压制压力为 15 MPa, 保压时间为 5 min。将压制好的合金块真空封装于石英管中, 置于温度为 (600±5) °C 管式炉中进行恒温扩散, 扩散样品迅速水淬。

1.3 样品分析

将所得到的热浸镀样品和扩散偶样品镶嵌于胶木粉中, 采用传统金相制备技术沿样品横切面方向制备金相样品。采用 2%HF 和 4% HNO_3 的酒精溶液侵蚀试样表面, 以便于显示其显微组织形貌。用 SEM-EDS (JSM-6510) 进行镀层和扩散层的组织形貌观察, 以及对镀层和扩散层中各相进行化学成分分析, 工作电压为 20 kV。

2 结果与讨论

2.1 Zn-0.2%Al 热浸镀镀层显微组织

图 1(a)所示为当熔池中含有 0.2%Al 时铁基热浸镀 10 s 后得到的镀层显微组织的 SEM 像。由图 1(a)可见, 镀层中主要为自由锌层(液相), 通过 EDS 线扫描分析发现在铁基与镀层界面铝含量较高。KATO 等^[18]的研究表明, 在 0.2%Al-Zn 连续镀锌中, Zn(Al)/Fe 界面存在一个连续的 Fe_2Al_5 薄层, 铁基与镀层界面 Fe_2Al_5 极薄。本研究中线扫描分析显示界面区域铝含量增大, 证实了 Fe_2Al_5 抑制层的存在, Fe_2Al_5 覆盖在铁基表面抑制了 Fe-Zn 之间的反应。CULCASI 等^[19]的研究同样报道当锌池中加入适当的铝时, 在短时间浸镀之后, 铁基上将形成 Fe_2Al_5 抑制层阻止或延缓 Fe-Zn 相的形成, 同时, 其在研究中也指出 Fe_2Al_5 抑制层随着浸镀时间的延长变得不稳定而破裂, 局部甚至出现爆发组织^[6]。在本研究中, 在延长浸镀时间的条件下进行了实验。图 1(b)所示为热浸镀时间达到 300 s 时得到的镀层组织的 SEM 像。由图 1(b)可以看出, 铁基界面上的 Fe_2Al_5 相消失, 镀层由 Fe_2Al_5 、 δ 相和 ζ 相组成, ζ 相晶粒间隙中存在大量的液相, 锌液直接接触 δ 相造成 δ 相外层快速溶解, ζ 相层快速生长, 镀层中形成爆发组织。通过 EDS 分析得到各相成分如表 2 所列(表中相成分以质量分数计)。由表 2 可以看出, 在各相中均存在少量的铝, δ 相中的铝含量相对较高, 同时 δ 相不同位置的化学成分偏差稍大。

2.2 铁基与 Zn-5%Al、Zn-25%Al 合金扩散偶扩散层显微组织

采用扩散偶的方法对铁基与 Zn-5%Al 和 Zn-25%Al 熔池成分合金的界面反应进行研究, 扩散温

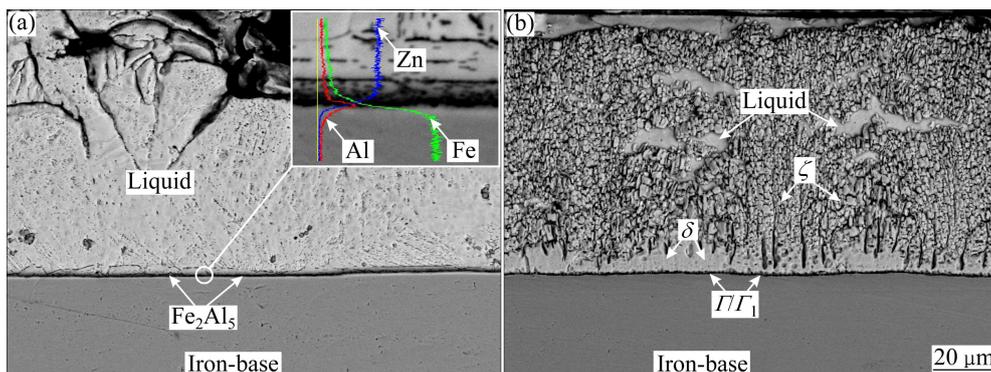


图 1 铁基在 Zn-0.2%Al 锌池中热浸镀形成的镀层组织

Fig. 1 Coating microstructures of iron-base sample galvanized in Zn-0.2%Al bath: (a) 10 s; (b) 300 s

度均为 600 °C, 两种成分合金在相同扩散时间下所得到的扩散层具有相似的显微组织。铁基/Zn-25%Al 扩散偶退火 300s 后得到金属间化合物层的 SEM 像如图 2(a)所示。由图 2(a)可以看出, 在铁基上形成的一层含锌的 Fe-Al 金属间化合物, 与 CHEN 等^[9]所报道的 Galfan 镀层在短时间浸镀中所得到的显微组织类似。合金层中多孔的内层为 Fe₂Al₅-Zn_x, 致密层状

FeAl₃-Zn_x 相层分布在合金层外层, 同时层状的 FeAl₃-Zn_x相层间隙中出现了大量的液相, 在 SEM 像中呈现为白色。合金层全部相组成及相化学成分如表 2 所列。从表 2 可以看出, Fe₂Al₅-Zn_x和 FeAl₃-Zn_x相中均含有约 10%的锌。同时, 由于镀层和扩散层均处在非平衡状态, EDS 分析 Fe₂Al₅-Zn_x和 FeAl₃-Zn_x相成分时发现锌含量标准偏差较大。随着扩散时间延

表 2 热浸镀(扩散偶)合金层中相分别及其成分(标准偏差)

Table 2 Specimens and phase compositions (with standard deviation) in alloy layer for galvanizing (diffusion couple)

Sample	Experiment	Time/s	Phase	Mass fraction/%		
				Al	Fe	Zn
Fe/Zn-0.2%Al	Galvanizing	10	Liquid	0.2±0.1	0.3±0.1	99.5±0.2
			Fe ₂ Al ₅ *	-	-	-
		300	Liquid	0.2±0.1	0.4±0.1	99.4±0.2
			ζ	0.2±0.1	6.3±0.3	93.5±0.3
			δ	0.3±0.2	9.1±0.3	90.6±0.4
Fe/Zn-25%Al	Diffusion couple	300	Liquid	5.0±0.2	0.6±0.1	94.4±0.4
			FeAl ₃ -Zn _x	54.3±0.4	36.4±0.3	9.3±0.4
			Fe ₂ Al ₅ -Zn _x	50.5±0.5	39.7±0.3	9.8±0.3
		1 800	Liquid	4.8±0.2	0.8±0.1	94.4±0.2
			FeAl ₃ -Zn _x	54.0±0.5	36.1±0.2	9.9±0.3
Fe ₂ Al ₅ -Zn _x	48.3±0.4		41.2±0.3	10.5±0.3		
δ	0.9±0.1		8.7±0.3	90.4±0.4		
Fe/Zn-55%Al	Galvanizing	3	Liquid	52.1±0.5	0.5±0.1	47.4±0.4
			FeAl ₃ -Zn _x	54.1±0.4	36.4±0.3	9.5±0.3
		10	Liquid	51.3±0.5	0.8±0.1	47.9±0.3
			FeAl ₃ -Zn _x	54.8±0.6	35.2±0.3	10.0±0.3
			Fe ₂ Al ₅ -Zn _x	51.2±0.5	39.4±0.4	10.4±0.2

* The Fe₂Al₅ layer is too thin to be found its composition by EDS analysis.

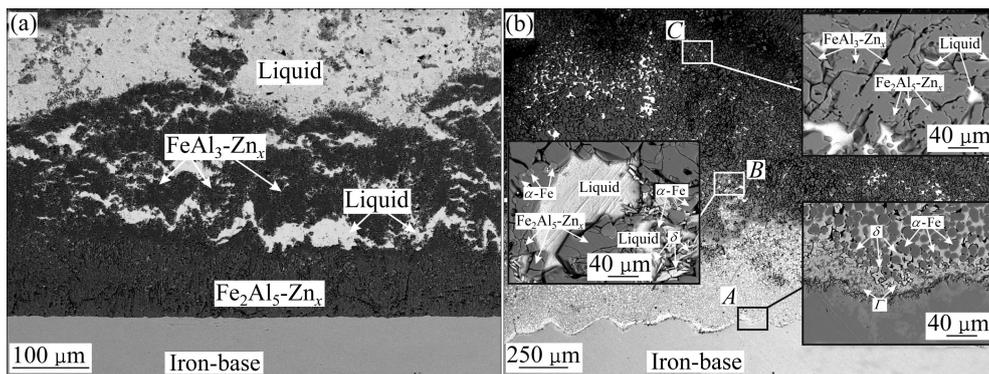


图 2 铁基/Zn-25%Al 扩散偶在 600 °C 退火后的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of Fe/Zn-25%Al diffusion couples annealed at 600 °C: (a) 300 s; (b) 1 800 s

长到 1 800 s, 其完整扩散层 SEM 像如图 2(b)所示。为进一步分析该扩散层的组成, 对图 2(b)中 A、B 和 C 3 个区域进行放大。A 区域为扩散层邻近铁基区域, 该区域可以看出铁基体界面区域 α -Fe、 Γ 和 δ 三相共存。在离铁基较远的 B 区域, 能谱分析发现 α -Fe、 δ 和 $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{-Zn}_x$ 共存于液相中, $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{-Zn}_x$ 相出现的位置相对 δ 相而言在离铁基较远。而在离基体更远的 C 区域为 $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{-Zn}_x$ 、 $\text{FeAl}_3\text{-Zn}_x$ 和液相三相共存, 其中 $\text{FeAl}_3\text{-Zn}_x$ 为主要组成相, $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{-Zn}_x$ 相镶嵌在 $\text{FeAl}_3\text{-Zn}_x$ 相上, 二者颜色区别不大, 但是形貌差异明显、相界清晰, 镀层中所分布的相的 EDS 成分分析结果如表 2 所列, 从成分上可以清楚地区分各个相, $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{-Zn}_x$ 和 $\text{FeAl}_3\text{-Zn}_x$ 相中锌含量仍维持在 10%左右。

2.3 Zn-55%Al 热浸镀镀层显微组织

对于含铝量更高的 Zn-55%Al 锌铝池, 其 Fe-Al 之间的反应更为剧烈, 采用热浸镀实验方法对其界面反应进行研究。在 600 °C 度熔池中热浸镀 3 s 后, 得到镀层显微组织形貌如图 3(a)所示。由图 3(a)可见, 镀层主要由自由铝层组成, 在铁基表面形成一层含锌的连续 Fe-Al 金属间化合物, 厚度仅为 3 μm 左右, EDS 分析其成分为 $\text{FeAl}_3\text{-Zn}_x$ 相, 推测在其与铁基体之间存在 $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{-Zn}_x$ 相层, 但在试验中未检测到 $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{-Zn}_x$ 相层。SELVERIAN 等^[12]的研究表明, 在 590 °C 时浸镀 4 s 后得到的金属间化合物为 $\text{FeAl}_3\text{-Zn}_x$ 相, 他们在 610 °C 下将实验时间延长到 81 s 之后发现在基体上 $\text{FeAl}_3\text{-Zn}_x$ 相消失。而本研究中仅将热浸镀时间延长到 10 s 后就发现优先在铁基上生长的 Fe-Al 金属间化合物 $\text{FeAl}_3\text{-Zn}_x$ 相消失, 而在基体表面出现厚度约为 10 μm 的不致密的 $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{-Zn}_x$ 相层, 在 $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{-Zn}_x$ 晶粒之间存在一定量的液相, 如图 3(b)所示。由图 3(b)可以看出, 在远离铁基的镀层中, 大量不连续的层状 $\text{FeAl}_3\text{-Zn}_x$ 相层与液相相间存在。实验过程中发现, 当

浸镀时间达到 30 s 时, 镀层外层全部由 $\text{FeAl}_3\text{-Zn}_x$ 相层与液相相间的层状组织组成。Zn-55%Al 锌铝池热浸镀所得合金层中各相成分的 EDS 分析结果如表 2 所列。由表 2 可见, $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{-Zn}_x$ 和 $\text{FeAl}_3\text{-Zn}_x$ 相中同样含有 10%左右的锌。大量 Fe-Al 化合物的形成使得液相中铝含量略低于原始熔池合金成分铝含量。

2.4 Zn-Fe-Al 三元体系

铁基上 Zn-Al 镀层的形成过程与 Zn-Fe-Al 三元体系有着密切的关系, 对 Zn-Fe-Al 三元体系之前有充分的研究报道^[15-17]。PERROT^[15]发现 Zn-Fe-Al 三元体系富锌角区域存在一个三元化合物, 相对 δ 相而言, 该三元化合物具有稍高的铝含量, 并将其命名为 Γ_2 相。TANG^[15]在早期对 Zn-Fe-Al 三元体系 450 °C 等温截面的研究中认为该三元化合物区域为 Γ_1 相的延伸, 因此, Γ_1 相与 $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{-Zn}_x$ 相、液相之间存在三相平衡关系; 而之后的研究同样证实了该三元相的存在, 并命名为 T 相。而 BAI^[15]在随后的评估中未考虑 Γ_2 相, 而他所描述的 δ 相中铝的溶解度相对较大。NAKANO 等^[16]在之后评估 420~500 °C 温度范围内 Zn-Fe-Al 三元体系时, 认为 PERROT^[15]所描述的 Γ_2 相虽然具有与 Γ_1 相有着相同的晶体结构, 但在该研究温度区域内两相始终并存, 确定该三元相 Γ_2 的存在, 并对其进行了单独的描述。在本研究中依据文献所示成分制备 Γ_2 单相合金, 并进行 DTA 分析试验, 发现其液相转变为温度约为 550 °C, 与 Γ_1 相液相转变温度差异不大。

2.5 扩散通道移动对合金层组织形成过程的描述

扩散通道代表垂直于扩散方向的平面平均成分点组成的轨迹, 三元体系中扩散通道存在真实扩散通道和虚拟扩散通道两种形式^[7]。如果扩散通道只穿过单相或沿着共轭线(Tie-line)穿过两相区, 这种扩散通道称为真实扩散通道。在真实扩散通道中, 扩散层呈平面

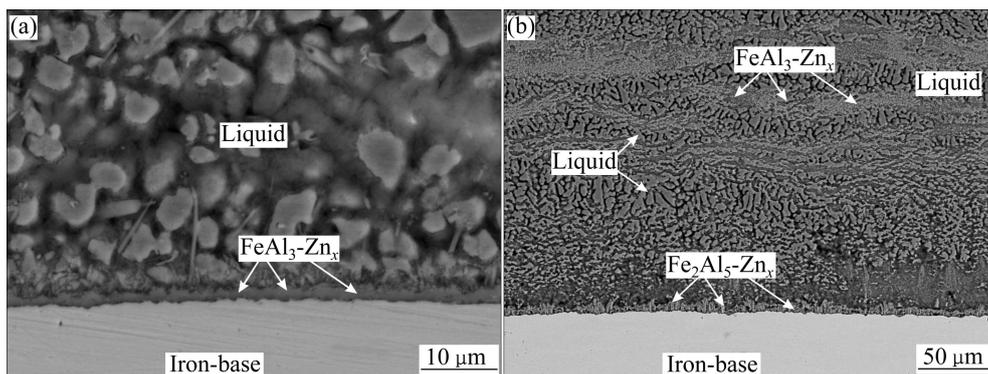


图 3 铁基在 Zn-55%Al 锌铝池中热浸镀形成的镀层组织

Fig. 3 Coating microstructures of iron-base sample galvanized in Zn-55%Al bath: (a)3s; (b)10s

状组织, 中间相生成平面状组织。反之, 当扩散通道切割两相区共轭线时, 中间相的平面层状组织状态就很难保持, 扩散层出现两相混合, 形成虚拟扩散通道。

根据已有的研究, 基于 Zn-Fe-Al 三元体系可采用扩散通道分析热浸镀锌铝时界面反应中的组织形成演变过程。结果表明, 镀层合金层中扩散通道的移动对合金层组织的演变过程起到控制作用。由于锌铝熔池中存在铝, 并且铝对铁基具有更强的亲和力, 因此, 带钢进入锌铝池时铝与铁之间更容易发生反应于铁基表面生成 Fe-Al 金属间化合物。此时, 扩散通道偏离两扩散组元成分点连线, 并穿过液相与 Fe-Al 金属间化合物构成的两相区共轭线, 在带钢表面形成稳定平直的金属间化合物层。而随着反应的进行, 由于反应区域中铝的消耗, 以及大量锌和铁进入反应区域, 促使扩散通道向两扩散组元成分点连线方向移动。在结合 NISHIMOTO 等^[13]提出液相中铝的贫化理论和 GUTTMAN 等^[14]提出的抑制层的富集理论的基础上, 对导致扩散通道移动的机理进行了完善。扩散通道的移动势必导致扩散通道逐渐依次切割两扩散组元成分点连线之间的相区。在镀锌铝镀层中, 由于扩散通道切割液相与其他金属间化合物两相区的共轭线, 导致浸镀初期铁基上所形成的稳定金属间化合物层破裂, 在镀层中形成液相通道与锌铝熔池锌铝液贯通, 促使锌铝液直接侵蚀铁基而发生激烈反应。

2.5.1 Zn-0.2%Al 热浸镀锌层形成过程分析

当熔池中仅含有 0.2%Al 时, 在铁基进入熔池后短时间内(如 10s)将在铁基表面形成薄的 Fe₂Al₅ 相层, 这时扩散通道沿着共轭线穿过(Fe₂Al₅+液相)两相区进入 Fe₂Al₅ 单相区, 而后穿过(Fe₂Al₅+ α -Fe)两相区进入 α -Fe 单相区, 如图 4 所示的 Zn-Fe-Al 体系 450 °C 相平衡关系图^[15]中的 Path 1, 扩散通道偏离两扩散组元成分点连线。而随着反应的进行, 锌和铁进入反应区域, 扩散通道向两扩散组元成分点连线移动, 如图 4 中 Path 2 所示, 扩散通道切割 Fe₂Al₅ 相与液相和 Γ_2/δ 相的共轭线, 在镀层中出现 Fe₂Al₅ 与 Γ_2/δ 相共存于液相的现象, 锌液通过镀层中的液相通道与铁基发生快速反应, 浸镀时间达到 300 s 时, 使得镀层形成如图 1(b)所示的镀层组织。当扩散通道移动到如图 4 中 Path 3 所示位置时, 扩散通道切割两相区(ζ +液相)共轭线之后, 依次穿过三相区(ζ + δ +液相)、单相区 δ 和 Γ/Γ_1 进入 α -Fe 相区, Path 3 移动到与 α -Fe 和熔池成分点 Zn-0.2%Al 连线重合的位置。由于扩散通道切割了两相区(ζ +液相)共轭线的位置, 液相存在于 ζ 晶粒间, 形成液相通道侵蚀 δ 相促使了 ζ 相更为快速地生长, 镀层中 ζ 相层迅速增厚。

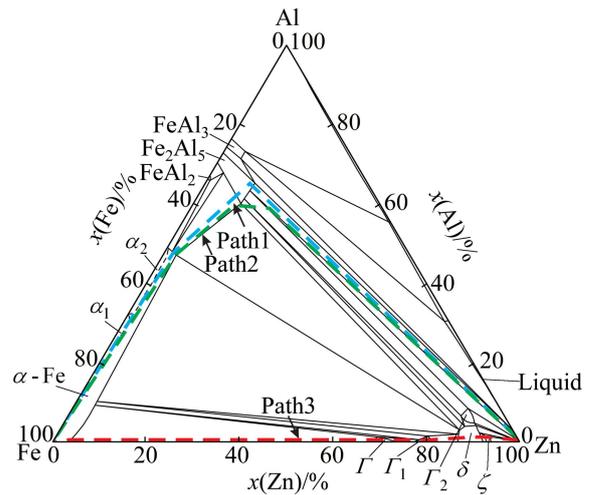


图 4 Zn-0.2%Al 熔池镀层扩散通道示意图

Fig. 4 Diffusion paths in coating for Zn-0.2%Al baths

2.5.2 铁基与 Zn-5%Al、Zn-25%Al 合金扩散偶扩散层形成过程分析

研究铁基与 Zn-5%Al 和 Zn-25%Al 熔池成分合金之间的界面反应时, 在 600 °C 高温下进行扩散偶试验, 其目的是为排除 Γ_2 相的干扰, 直接研究合金层组织演变过程中 Fe-Al 相与 Fe-Zn 相之间的转变过程。图 5 所示为依据 Zn-Fe-Al 体系 575 °C 相平衡关系图做出的示意图^[15]。从试验结果可以看出, 两种熔池成分合金有着相似的扩散层显微组织。在扩散开始阶段, 铁基上依次形成层状 FeAl₃-Zn_x 和 Fe₂Al₅-Zn_x 相层, 即在扩散初始阶段, 扩散通道分别如图 5 中 Path 1 和 Path 3 所示, 扩散通道同样由于 Fe-Al 之间强烈的亲和力偏离两扩散组元成分点连线。扩散通道从液相开始依次穿过 FeAl₃-Zn_x 和 Fe₂Al₅-Zn_x 相, 最后进入 α -Fe 单相区, 经过两相区时均沿共轭线穿过两相区, 扩散层形成平面层状组织。而随着扩散时间延长到 1 800 s, 所得到的扩散层显微组织如图 2(b)所示, 对其进行分析可以看出, 扩散通道由熔池合金成分点开始, 依次穿过(Fe₂Al₅-Zn_x+FeAl₃-Zn_x+液相)、(α -Fe+Fe₂Al₅-Zn_x+液相)、(α -Fe+ δ +液相)和(α -Fe+ Γ + δ)4 个三相区, 形成的扩散通道分别如图 5 中所示的 Path 2 和 Path 4。两条扩散通道均向各自熔池合金成分点与铁基(α -Fe)成分点连线移动, 切割了所有 Fe-Al 化合物与液相和 Fe-Zn 化合物组成的两相区的共轭线, 依次为(FeAl₃-Zn_x+液相)、(Fe₂Al₅-Zn_x+液相)、(α -Fe+液相)、(α -Fe+ δ)和(α -Fe+ Γ)5 个两相区。扩散通道切割共轭线导致扩散层不能形成层状致密相层, 而在扩散层中始终存在液相与熔池形成液相通道。液相通道的存在使得锌铝液能直接与铁基接触, 大量的铁溶解, 使得镀层合金层快

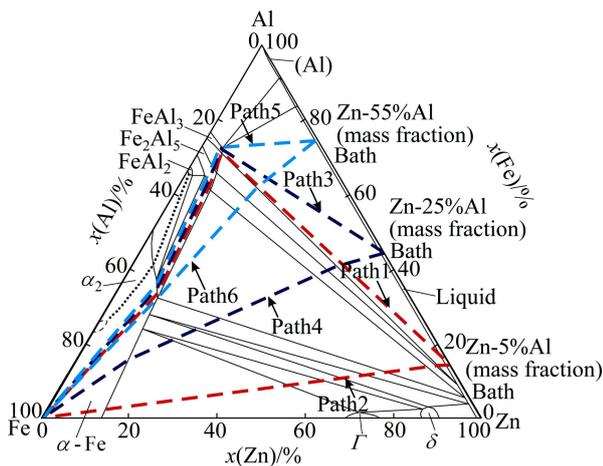


图5 Zn-5%Al、Zn-25%Al合金扩散层和Zn-55%Al熔池成分镀层扩散通道示意图

Fig. 5 Diffusion paths in diffusion layers for Zn-5%Al and Zn-25%Al alloy and diffusion paths in coating for Zn-55%Al bath

速生长增厚,同时由于扩散通道穿过的相区较多,所形成的扩散层组织相对较为复杂。

2.5.3 Zn-55%Al热浸镀镀层形成过程分析

从在Zn-55%Al熔池中进行的热浸镀试验结果可以看出,在该熔池环境下铝和铁之间发生了激烈的反应。首先在铁基表面形成了以 $\text{FeAl}_3\text{-Zn}_x$ 为主致密的Fe-Al合金层,在该热浸镀初始阶段形成的扩散通道如图5中Path 5所示,扩散通道基本上沿 $(\text{FeAl}_3\text{-Zn}_x\text{+液相})$ 共轭线进入 $\text{FeAl}_3\text{-Zn}_x$ 单相区,随后依次穿过 $(\text{FeAl}_3\text{-Zn}_x\text{+Fe}_2\text{Al}_5\text{-Zn}_x)$ 、 $(\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{-Zn}_x\text{+}\alpha\text{-Fe})$ 两相区进入 $\alpha\text{-Fe}$ 单相区。在该阶段由于扩散通道未切割两相区共轭线,能得到稳定致密的合金层,如图3(a)所示。但这种稳定只能维持极短的时间,由试验结果可以看出,热浸镀时间为10s时,合金层已呈现失稳状态,形成如图3(b)所示的镀层结构。其扩散通道如图5中Path 6所示,已移动到Zn-55%Al成分点与铁基($\alpha\text{-Fe}$)成分点连线附近,依次切割了 $(\text{FeAl}_3\text{-Zn}_x\text{+液相})$ 和 $(\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{-Zn}_x\text{+液相})$ 两相区共轭线,而后进入 $\alpha\text{-Fe}$ 相区。该扩散通道同样切割两相区共轭线导致在扩散层中存在液相通道,使得锌铝液与铁基之间发生快速的反应。由于该熔池成分合金处于高铝区,大量的铝与铁基发生剧烈的放热反应,使得镀层中的反应更为激烈,从而在热浸镀稍长时间之后,出现全部由 $\text{FeAl}_3\text{-Zn}_x$ 相层与液相相间的层状组织组成的镀层结构。

3 结论

1) 通过热浸镀和扩散偶试验,得到了一些列锌铝

熔池成分(质量分数)合金($\geq 0.2\%\text{Al}$)不同时期的镀层(扩散层)组织。由于Fe-Al之间具有强烈的亲和力,不同熔池成分合金在反应界面初期均优先形成Fe-Al金属间化合物,形成的Fe-Al化合物种类取决于与熔池成分液相构成两相区的Fe-Al化合物种类,扩散通道很大程度上偏离两扩散组元成分点连线。

2) 在镀层(扩散层)形成初期,扩散通道均沿共轭线穿过熔池成分液相与对应Fe-Al化合物构成的两相区,进入该Fe-Al化合物单相区,使得在初期铁基上均能形成稳定连续层状组织Fe-Al化合物层。

3) 镀层合金层组织的演变过程由合金层中扩散通道的移动控制。初期铁基上形成的连续层状组织Fe-Al化合物层具有一定的稳定期,随着热浸镀(扩散)时间的延长,扩散通道具有逐渐向两扩散组元成分点连线移动的趋势,一旦扩散通道切割熔池成分液相与对应Fe-Al化合物构成的两相区的共轭线,初期优先形成的Fe-Al化合物层将失稳破裂。

4) 导致锌铝熔池与铁基之间发生快速反应,合金层急剧增厚的主要原因是扩散通道切割了Fe-Al化合物与液相之间的共轭线,存在于化合物间的液相与锌铝熔池相连构成液相通道,锌铝液通过扩散通直接触铁基,与铁基的反应受界面反应控制,导致镀层合金层(扩散层)快速增厚。

致谢

本工作得到江苏省青蓝工程的大力支持,在此表示感谢。

REFERENCES

- [1] ZHU Q J, WANG K. Corrosion properties of arc spray Zn-25Al and Zn-50Al coating in marine environment [J]. Advanced Materials Research, 2011, 239: 1215-1218.
- [2] 李黎, 顾宝珊, 杨培燕, 王宁涛. 热浸镀锌及锌铝合金镀层在模拟海洋大气环境中腐蚀行为的电化学研究[J]. 电镀与涂饰, 2011, 30(3): 40-42.
LI Li, GU Bao-shan, YANG Pei-yan, WANG Ning-tiao. Electrochemical study on corrosion behavior of hot dip galvanized zinc and zinc-aluminum alloy coatings in simulated marine atmospheric environment [J]. Journal of Electroplating & Finishing, 2011, 30(3): 40-42.
- [3] 林晓晨, 莫旭健, 蒋冷鑫. 锌-5%铝-稀土合金镀层的工艺与实践[J]. 金属制品, 2011, 37(2): 16-19.
LIN Xiao-sheng, MO Xu-jian, JIANG Ye-xin. Technology and practice of zinc-5% aluminum-rare earth alloy coating [J]. Metal Products, 2011(2): 16-19.
- [4] 孙捷, 万明攀. 热浸镀锌和热浸镀铝钢铁件的耐蚀性能比

- 较及应用[J]. 现代机械, 2010(2): 75-77.
- SUN Jie, WAN Ming-pan. Comparison of corrosion resisting properties of hot dip galvanizing and aluminium coating of steel parts and their application [J]. Modern Machinery, 2010(2): 75-77.
- [5] 邱向伟, 李文斌, 包祥明. 浅析热镀锌钢板性能和前景[J]. 梅山科技, 2011(1): 57-59.
- QIU Xiang-wei, LI Wen-bin, BAO Xiang-ming. Analysis on performance and prospect of hot-dipped galvalume steel sheet [J]. Baosteel Meishan, 2011(1): 57-59.
- [6] GHUMAN A, GOLDSTEIN J. Reaction mechanisms for the coatings formed during the hot dipping of iron in 0 to 10 Pct Al-Zn baths at 450 °C to 700 °C[J]. Metall Mater Trans B, 1971, 2(10): 2903-2914.
- [7] 苏旭平, 李智, 尹付成, 贺跃辉, 潘世文. 热浸镀中硅反应性研究[J]. 金属学报, 2008, 44(6): 718-722.
- SU Xu-ping, LI Zhi, YIN Fu-cheng, HE Yue-hui, PAN Shi-wen. A study of the silicon reactivity in galvanizing [J]. Acta Metall Sinica, 2008, 44(6): 718-722.
- [8] 李发国, 尹付成, 苏旭平, 李智. 钴对含硅钢镀锌层的组织和生长动力学的影响[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(1): 86-91.
- LI Fa-guo, YIN Fu-cheng, SU Xu-ping, LI Zhi. Effect of Co on microstructures and growth kinetics of galvanizing coating on Si-containing steel [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(1): 86-91.
- [9] CHEN Z, GREGORY J, SHARP R. Intermetallic phases formed during hot dipping of Intermetallic phases formed during hot dipping of low carbon steel in a Zn-5pct Al melt at 450 °C [J]. Metall Mater Trans A, 1992, 23(9): 2393-2400.
- [10] GHUMAN A, GOLDSTEIN J. Reaction mechanisms for the coatings formed during the hot dipping of iron in 0 to 10 Pct Al-Zn baths at 450 °C to 700 °C[J]. Metall Mater Trans B, 1971, 2(10): 2903-2914.
- [11] 吕家舜, 李锋, 文伟, 张清辉, 徐伟军. 铝锌硅热浸镀液的侵蚀性及镀层结构与性能研究[J]. 材料保护, 2008. 41(08): 67-68, 74, 82.
- LU Jia-shun, LI Feng, WEN Wei, ZHANG Qing-hui, XU Wei-jun. Causticity of aluminum-zinc-silicon hot-dip galvanizing liquid and microstructure and properties of the alloy coating [J]. Materials Protection, 2008. 41(08): 67-68, 74, 82.
- [12] SELVERIAN J, MARDER A, NOTIS M. The reaction between solid iron and liquid Al-Zn baths [J]. Metall Trans A, 1988, 19: 1193-1203.
- [13] NISHIMOTO A, INAGAKI J, NAKAOKA K. Effects of surface microstructure and chemical compositions of steels on formation of Fe-Zn compounds during continuous galvanizing [J]. Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, 1986, 26(9): 807-813.
- [14] GUTTMANN M, LEPRETRE Y, AUBRY A, ROCH M J, MOREAU T, DRILLET P, MATAIGNE J, BAUDIN H. Mechanisms of the galvanizing reaction. Influence of titanium and phosphorus contents in steel and of its surface microstructure after annealing [C]// Galvatech'95 The Use and Manufacture of Zinc and Zinc Alloy Coated Sheet Steel Products Into the 21st Century. [S.l.].[s.n.], 1995: 295-307.
- [15] GHOSH G. Light metal ternary systems: Phase diagrams, crystallographic and thermodynamic data: Aluminium-iron-zinc [M]. EFFENBERG G, ILYENKO S.[S.l.].[s.n.], 2008, IV(11A3): 21-41.
- [16] NAKANO J, MALAKHOV D V, YAMAGUCHI S, PURDY G R. A full thermodynamic optimization of the Zn-Fe-Al system within the 420-500 °C temperature range [J]. Calphad, 2007, 31(1): 125-140.
- [17] 杨帆, 张捷宇, 李谦, 陈双林, 周国治. Al-Zn-Fe三元系相平衡优化及实验验证[J]. 上海金属, 2010, 32(5): 8-13, 34.
- YANG Fan, ZHANG Jie-yu, LI Qian, CHEN Shuang-lin, ZHOU Guo-zhi. Thermodynamic assessment and experimental study of the Al-Zn-Fe system [J]. Shanghai Metals, 2010, 32(5): 8-13, 34.
- [18] KATO T, NUNOME K, KANEKO K, SAKA H. Formation of the ζ phase at an interface between an Fe substrate and a molten 0.2 mass% Al-Zn during galvannealing [J]. Acta Mater, 2000, 48(9): 2257-2262.
- [19] CULCASI J D, SER P R, ELSNER C I, DI SARLI A R. Control of the growth of zinc-iron phases in the hot-dip galvanizing process [J]. Surf Coat Technol, 1999, 122(1): 21-23.
- (编辑 何学锋)