doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2010.06.005

RE 对热浸镀铝镀层组织及耐腐蚀性能的影响

孙 伟,蔡启舟,罗 强

(华中科技大学 材料成型及模具技术国家重点实验室, 武汉 430074)

摘 要:研究了混合稀土(RE)对45钢热浸镀铝镀层微观组织和耐蚀性能的影响。结果表明,45钢热浸镀铝镀层由 外层的Al 层和内层的过渡层组成,过渡层与基体呈锯齿状冶金结合。当RE 加入量不超过0.5%时,随RE 加入量增 加Al 层厚度逐渐减小,当RE 加入量超过0.5%后Al 层厚度又增加。过渡层厚度则先增加(0.0%~0.1%RE)后逐 渐降低。RE 能细化热浸镀铝层中 FeAl₃相。动电位极化曲线测试及耐蚀性试验表明,RE 加入量 0.5%的热浸镀试样耐 蚀性效果最好,耐盐水腐蚀失重试验中其耐蚀性约为45钢基底的4倍,热浸镀纯铝的2倍。

关键词:稀土;热浸镀铝;微观组织;耐蚀性

中图分类号: TG 174.443 文献标识码: A 文章编号: 1007-9289(2010)06-0024-06

Effects of Rare Earth on Microstructure and Corrosion Resistance of Hot-dip Aluminum Coating

SUN Wei, CAI Qi-zhou, LUO Qiang

(State Key Laboratory of Material Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

Abstract: The effects of rare earth on microstructure and corrosion resistance of hot–dip aluminum coating were studied. The results show that a two–layer coating is formed, consisted of an external Al layer with Al and FeAl₃ as well as an interlayer with Fe₂Al₅ and FeAl₃, interlayer and the substrate take the shape of jagged metallurgical bonding. The Al layer becomes thinner with increasing the rare earth content from $0.0 \% \sim 0.5 \%$, then it gets thicker when the RE content exceeds 0.5 %. But the thickness of interlayer begins obviously increased when the content of 0.1 % RE is added, then it gets thinner gradually when the content of RE is more than 0.1 %. It is also found that FeAl₃ phase formed in hot–dip aluminum coating is refined by RE in this paper. Potentiodynamic polarization measurements and salt water (5 % NaCl) corrosion test reveal that hot–dip aluminum coating with 0.5 % RE possesses the best corrosion resistance, which is 4 times as much as that of 45 steel, 2 times as much as that of without RE respectively.

Key words: rare earth; hot dip aluminum; microstructure; corrosion resistance

0 引 言

热浸镀铝技术作为一种简单高效的表面处理 技术,既可有效提高碳钢的耐腐蚀及抗高温氧化能 力,同时又能保证碳钢的力学性能^[1]。因此,该技 术在建筑、交通和石油化工等行业得到了广泛的应 用^[2]。但是,普通的热浸镀铝其镀层中存在较为粗 大的针状相,表面则存在较多的氧化物夹杂和气孔 等缺陷^[3],不利于改善热浸镀铝镀层的耐蚀性。稀 土元素具有的特殊原子结构和物理化学性质,对热

收稿日期:2010-07-27;修回日期:2010-08-30 作者简介:孙伟(1986---),男(汉),安徽无为人,硕士生。 浸镀铝镀层的结构和耐蚀性能具有一定的改善作 用。J.B.Wen 等^[4]研究了富 Ce 稀土对热浸镀渗铝层 耐蚀性的影响,发现在稀土加入量为 0.3 %时,镀层 具有最佳的组织及在酸性介质腐蚀条件下的最好耐 蚀性能,耐腐蚀性比纯铝提高 2~3 倍。刘德仿等^[5] 发现适量的 RE 可明显提高热浸镀镀件在强酸水溶 液和盐水中的耐腐蚀能力。然而,以上研究主要集 中于稀土元素对热渗铝镀层厚度及耐腐蚀性能的影 响,对镀层组织的变化研究并不多,且评价耐腐蚀 性能手段主要为全浸泡腐蚀,缺少 RE 对镀铝层电 化学性能的影响。因此,文中将主要探讨混合稀土 Ce-La 对热浸镀镀层组织变化的影响,研究分析不同加入量稀土热浸镀试样动电位极化曲线及在盐水中的耐腐蚀能力,拓展混合稀土 Ce-La 的应用范围并为传统材料的性能提升提供试验依据。

1 试验材料及方法

采用轧制态 45 钢为基底材料,加工成尺寸为 50 mm×10 mm×2 mm 的长方体。浸镀用铝为 99.9%工业纯铝,稀土采用市售铈镧混合稀土。

热浸镀铝过程为:试样→研磨→除油→除锈 →助镀→干燥→热浸镀铝。试样用丙酮除油,采 用浓度为 25%的稀硫酸除锈,助镀液成分为 KC1: LiCl: A1F₃: KF = 3:1:3:2^[6],助镀 10 min 后进行 干燥处理。采用 SG-5-12 坩埚电阻炉熔炼铝液, 铝液熔化至 730 ℃,采用六氯乙烷除气,静置 20 min 后扒渣并加入混合稀土,RE 添加量分别为 0.0%、0.1%、0.3%、0.5%、0.7%、1.0%。待 稀土充分熔化后再除气,随后扒渣,加入表面覆 盖剂,表面覆盖剂组成为 80% KC1+10% NaC1+ 10% Na₃AlF₆^[7],升温至 760 ℃待镀,浸镀时间 3 min,提拉速率为 30 mm/s。

截面观察试样制备方法是将试样从中间锯开, 用树脂镶样,再经研磨、抛光,采用 DMM-440C 型光学显微镜观察试样截面形貌,利用 EDX 分析 镀层断面的元素分布。采用 QUANTA 200 环境扫 描电镜(ESEM)观察分析试样表面形貌。采用 PANalyticalB.V公司 X'Pert Pro型X射线衍射仪(Cu 靶,加速电压 40 kV,电流 40 mA,扫描速率 10°/min)对热浸镀 Al 层进行物相组成分析,随后 将试样 Al 层用机械抛光法除去,再对过渡层进行 物相组成分析。

开路电位 OCP (Open Circuit Potential) 和极化 曲线的测量使用型号为 IM6ex 电化学工作站。试验 采用标准三电极体系,测试试样为工作电极,测量 面积为 10 mm×10 mm, 铂电极为辅助电极,饱和 甘汞电极为参比电极。测试所用腐蚀溶液为 5 %的 NaCl 水溶液,测量温度为室温 25 ℃,扫描速率为 5 mV/s,在进行电化学测量前,试样在 5 % NaCl 水溶 液中浸泡 20 min 以获得较为稳定的腐蚀电位。

全浸泡腐蚀试验将热浸镀铝试样全浸入5%的 NaCl 溶液中进行,试验温度为室温,腐蚀时间为 200 h,每隔50 h称重一次,将试样取出,清洗后 吹干,采用 AUY220 型电子天平(精度: 10⁻⁴ g)称重,计算试样的腐蚀失重。

2 结果与分析

2.1 RE 对镀层组织的影响

2.1.1 镀层截面形貌

图 1 为 45 钢热浸不同加入量稀土--铝合金试样 的截面形貌。从图中可以看出,45 钢热浸镀镀层均 由外层的 Al 层和内层的过渡层组成,过渡层与钢 基体呈锯齿状冶金结合。

未加 RE 试样过渡层齿状峰间分布着点状坑缺 陷,随着铝液中 RE 加入量逐渐上升,镀层中细微 的点状坑逐渐增加,铝液 RE 加入量 0.7 %和 1.0 % 的试样甚至出现了较大的团状坑缺陷。此外,未加 RE 试样过渡层齿峰各峰之间排列较为疏松,不连 续,齿峰细长,高度落差较大,有些齿峰前沿甚至 出现了分叉现象。铝液中稀土加入量由 0.1 %上升至 1.0 %,齿峰排列则逐渐变得较为连续、紧密,且各 峰缓慢趋于融合在一起,几乎呈带状嵌入基底中。

RE 加入量 0.5 %的试样 XRD 分析结果如图 2 所示。结果表明 Al 层中主要成分为 Al 和 FeAl₃,过 渡层中则主要为 FeAl₃和 Fe₂Al₅。

2.1.2 镀层厚度

RE 加入量对 Al 层及过渡层厚度也有影响。具体变化如图 3 所示。稀土元素加入量从 0.0 %至 0.5 %, Al 层厚度逐渐减小, RE 加入量由 0.5 %升至 1.0 %时, Al 层厚度又开始增加。RE 加入量大于 0.1 %的试样过渡层厚度要明显高于未添加 RE 试样,其厚度约为 RE 加入量 0.0 %的 3 倍,表明 RE 的添加促进了 Al 在 45 钢中的扩散。随着 RE 加入量由 0.1 %上升至 1.0 %,过渡层厚度缓慢降低,但始终要厚于未添加稀土的试样。

RE 混合稀土对热浸镀层的影响可理解为:对于 Al 层,加入适量的 RE,可以和铝液中的杂质形成高熔点化合物,净化了铝液,提高了铝液的流动性。在同样的工艺下,在提取试样时会使铝液更易沿试样表面流下,从而使镀层中的 Al 层变薄^[8]。而过量的稀土则可能导致铝液的流动性下降,故而使得使镀层中的 Al 层趋于变厚;对于过渡层,稀土 渗入该层后,由于稀土原子比铁原子大了近 40 %,必然会引起周围铁原子巨大的晶格畸变,形成了 Al 活性原子的扩散通道,促进了 Al 的扩散^[9]。继续添



图 1 不同 RE 含量热浸镀铝截面形貌

Fig.1 Cross-sectional morphologies of hot-dipped aluminum coating with varies added amount of RE



图 2 45 钢热浸 0.5 %稀土铝镀层 X 射线衍射图 (a) Al 层 XRD 图谱 (b) 过渡层 XRD 图谱 Fig.2 XRD patterns of hot-dipped aluminum coating with 0.5 % RE (a) XRD patterns of Al layer (b) XRD patterns of interlayer





加稀土元素,由于过渡层中主要组成 Fe₂Al₅相的原 子饱和浓度仅为 70%^[10],在点阵 c 轴方向有很高的 空位密度,Al 原子很容易通过它扩散到 Fe 的边界, 并沿 c 轴方向迅速生长,并长成齿状。添加一定量 RE 后,部分 RE 会扩散进入 Fe₂Al₅ 过渡层中,填补 了 Fe₂Al₅ 相中的空位,使 Al 原子通过该相的扩散 速度减慢,从而使过渡层生长速度降低^[11]。

2.1.3 镀层截面元素分布

图 4 为热浸镀纯铝镀层的线扫描结果,可知铁 铝元素在整个镀层中呈阶梯状分布: Al 元素外层中 浓度较高,过渡层中次之,基底中较少。Fe 元素则 相反,由内层至外层逐渐减少。La 和 Ce 元素浓度 在整个镀层中由表及里有逐渐增加的趋势,表明 La 和 Ce 元素已渗入且较多的分布在过渡层中。

稀土的催渗机理主要是稀土的表面吸附效应 和晶界吸附,以及稀土的电负性效应^[12]。表面吸附 效应和晶界吸附是指稀土在晶界富集将引起铁原子 点阵的巨大变形,促进被渗元素在钢表面吸附和固 溶,并优先在畸变区偏聚,从而提高渗层中所渗元 素的浓度。电负性效应是指稀土加入使铝的扩散激 活能降低,稀土共渗时的电负性效应促进活性原子 的迅速生成,从而提高更多的活性原子渗入。此外, 以上分析结果还表明热浸镀时加入的稀土渗剂浓度 在合适的加入量范围内才可以得到较好的组织,如 一定厚度的 Al 层、过渡层,连续平整的过渡层前沿 等,其原因可能与稀土活性中心发挥作用的程度有 关。当渗剂中稀土浓度低时,稀土原子活性中心在 工件表面的覆盖率也较大,故催渗作用较明显。当 渗剂中稀土浓度过高时,导致大量稀土原子堆积在 工件表面,使稀土原子活性中心作用下降。因此只 有当渗剂中稀土浓度适宜时,其活性中心作用才能 充分发挥,达到最大催渗效果^[13]。



图 4 热浸镀层截面 EDX 分析(RE: 0.5 %) Fig.4 EDX spectrums of hot-dipped aluminum coating with 0.5 % RE

2.1.4 镀层表面形貌

图5为不同RE加入量热浸镀铝试样表面形貌。

由图中可知,热浸镀纯铝表面较为平坦、连续,其 上分布着一些孔洞缺陷,整个灰色表面上均匀分布 着细长的白色针状相,EDX 分析发现该物质成分为 8.83%的Fe和91.17%的Al,结合图2XRD结果 可知该物质为FeAl₃。RE加入量为0.0%~0.5%时, 白色针状FeAl₃相逐渐变得短而细小,说明此时RE 混合稀土的加入细化了Al层中FeAl₃相的晶粒,这 对提高镀层的韧性塑性及阻止裂纹的扩展是有益 的。RE加入量为0.5%~1.0%时,FeAl₃相则又开 始变得细长,RE加入量1.0%时甚至出现了团状棒 状FeAl₃相,但总体来说此时FeAl₃相依然比热浸 镀未加RE试样的要细小。同时,RE加入量0.5%~ 1.0%,热浸镀铝试样表面逐步变得粗糙且呈剧烈 起伏状,表明此加入量范围内RE混合稀土降低了 铝液的流动性。

稀土的细化晶粒作用,可能与适量稀土能够降 低铝液表面张力有关,表面张力的降低能够降低临 界晶核所需的形核功,增加了结晶核心,因此也细 化了晶粒。当稀土加入量逐渐增加时,铝液表面张 力又重新升高,稀土细化晶粒作用逐渐减弱,铝液 的流动性也开始下降^[14,15]。

2.2 RE 对镀层耐蚀性的影响

2.2.1 开路电位

图 6 所示为 RE 加入量从 0.0 %至 1.0 %热浸铝 试样 OCP 曲线。从图中可看出,所有试样 OCP 曲 线均较为稳定,起伏变化不大,且含 RE 热浸铝试





样 OCP 值均高于热浸镀纯铝试样,RE 加入量在 0.0%~0.3%范围内,OCP 值随着 RE 加入量的上 升而提高,RE 加入量为 0.3%的试样 OCP 值最高, 比热浸镀纯铝试样的 OCP 值正移了近 600 mV,最 不易被腐蚀。继续添加 RE 加入量,OCP 值又开始 负移,但都高于热浸镀纯铝试样,表明适量稀土的 添加能够提高热浸镀铝镀层的耐腐蚀几率。





2.2.2 极化曲线

不同 RE 稀土加入量热浸镀试样的动电位极化 曲线测试如图 7 所示。对图中各极化曲线进行 Tafel 拟合,得出: 阳极 Tafel 斜率(*b_a*),阴极 Tafel 斜率 (*b_c*),自腐蚀电位(*E_{corr}*)和自腐蚀电流(*I_{corr}*)。各拟合 参数见表 1。

由图 7 和表 1 可知,与热浸镀纯铝试样相比, 添加 RE 后的试样,其自腐蚀电位更高,自腐蚀电 流更小。随着 RE 加入量的增加,热浸镀铝镀层的





耐腐蚀性能先增加后减小,各试样的耐腐蚀能力由 强到弱依次: 0.5 % RE > 0.7 % RE > 0.3 % RE > 1.0 % RE > 0.1 % RE > 0.0 % RE。当 RE 加入量为 0.5 %时,镀层耐腐蚀性能最好,与热浸镀纯铝镀层 相比,其自腐蚀电位正移 273.2 mV,自腐蚀电流降 低了 2 个数量级,耐腐蚀性能获得显著提高。

表 1 热浸镀纯铝及不同 RE 含量铝镀层动电位极化曲线 参数值

Table 1 The parameter values obtained from potentiodynamic polarization curves of hot-dipped aluminum coating with varies added amount of RE

试样	b_a/V	b_c/V	E_{corr}/V	$I_{corr}/A \cdot cm^{-2}$
0.0 % RE	0.0216	-0.0174	-0.9786	3.08E-6
0.1 % RE	0.0413	-0.0788	-0.7227	5.01E-7
0.3 % RE	0.0367	-0.0518	-0.9229	1.73E-7
0.5 % RE	0.0421	-0.0485	-0.7054	1.48E-8
0.7 % RE	0.0400	-0.0688	-0.8121	1.47E-7
1.0 % RE	0.0511	-0.0437	-0.9462	3.63E-7

2.2.3 全浸腐蚀试验

图 8 为 RE 加入量从 0.0 % 至 1.0 % 热浸铝试样在 5 % NaCl 水溶液中全浸泡试验 200 h 的结果,从图中 可看出各试样腐蚀失重与腐蚀时间均呈线性关系, 且含 RE 热浸铝试样全浸泡腐蚀失重均少于未参杂 稀土元素的热浸镀纯铝试样,其中 RE 加入量为 0.5 % 的热浸镀铝试样耐盐水腐蚀失重最小,约为 45 钢基 底的 1/4 倍,热浸镀纯铝的 1/2 倍。且当 RE 量较少 时(0.1 % ~ 0.5 %),镀层耐蚀性随 RE 量增加而提高, 而过量的 RE 则降低了镀层的耐蚀性。

稀土能够改善热浸镀镀层的耐腐蚀性能,可能 是因为适量稀土能均匀分布在铝层中,减少镀层中 的非金属夹杂,减少原电池反应,使镀层的腐蚀活 化电位降低,因而提高了抗腐蚀能力。由于稀土在 铝中溶解度非常有限,当加入 RE 过多时,其分布 的不均匀性增大,易产生稀土富聚区,随着加入量 增大,RE 富聚区与周围组织的电化学不均匀性增 大,镀层的耐蚀性能反而下降。此外,稀土元素的 原子半径很大,可以填充过渡层中 Fe₂A1₅的晶格空 位,可以阻止腐蚀介质进一步向钢中扩散^[5,8,16]。

另一方面,稀土能够提高渗液金属与基体的结合 能力,改善合金渗层组织的均匀性、致密性和塑性^[17]; 稀土能在扩散层上形成稳定的致密化合物层,阻止了 腐蚀性气氛的进一步向内部渗入^[18];稀土改善渗铝层 表面 Al₂O₃ 的致密度和完整性,抑制或减少了合金的 氧化等^[19]。这些因素均利于改善镀层的耐蚀性。





Fig.8 The relationship between mass loss and corrosion time

3 结 论

(1)试验条件下,RE加入量0.0%~1.0%范 围内,过渡层由原来的疏松不连续细长锯齿峰状逐 渐发展成连续紧密的带状。而不同加入量RE混合 稀土均能够细化热浸镀纯铝中FeAl₃相。

(2) RE 加入量在 0.0 %~0.5 %范围内, 镀层 Al 层厚度逐渐减小, RE 加入量上升至 1.0 %时, Al 层厚度又开始增加。添加 RE 试样过渡层厚度明 显厚于未添加 RE 试样, RE 加入量为 0.1 %至 1.0 % 时,过渡层厚度逐渐降低。

(3) OCP 测试中, RE 加入量为 0.3 %的试样 OCP 值比热浸镀纯铝试样的 OCP 值正移了近 600 mV。动电位极化曲线测试及耐蚀性试验均表 明,含 0.5 % RE 的热浸镀试样耐耐蚀性效果最好, 耐盐水腐蚀失重试验中其耐蚀性约为 45 钢基底的 4 倍,热浸镀纯铝的 2 倍。

参考文献:

- 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.
- [2] 席慧智,傅宇东,等. 35 碳钢 Cr-Ti 共渗及 Al-Ti 共
 渗层的高温氧化行为 [J].哈尔滨工程大学学报,
 2005, 26(2): 233-237.
- [3] 张伟,郭勤军,文九巴.稀土在热浸镀铝中的行为 和分布研究 [J].稀土,2009,30(5):50-55.
- [4] Wen J B, Li Q A, Zhao W X, et al. Investigation of properties of hot–dipped Ce–rich rare earth aluminum

alloy upon condition of corrosion environment [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, 2003, 42(sup.): 41-44.

- [5] 刘德仿,陈军.稀土对热浸镀铝件耐腐蚀性能的影响[J].材料保护,2000:33(9):6-7.
- [6] 曾大新. 工艺因素对铸铁热浸渗铝的影响 [J]. 热加工工艺, 1995, (3): 15-19.
- [7] 曹学增,刘自力,陈爱英,等. 热浸渗铝工艺在包子桶生产中的应用研究 [J]. 广西大学学报,2002, 27 (增刊): 219-221.
- [8] 黄亲国, 钟华仁. 稀土对热浸镀层组织和性能的影响[J]. 南昌航空工业学院学报, 1999, 13(2): 31-34.
- [9] 文九巴,张伟,李晓源,等. La 对热浸镀渗铝层厚度及 耐蚀性的影响 [J]. 材料热处理学报, 2004, 25(4): 60-62.
- [10] Gul Hameed Awan, Faiz ul Hasan. The morphology of coating/substrate interface in hot-dip-aluminized steels [J]. Materials Science and Engineering, 2008, 472: 157-165.
- [11] 孔宪中. 稀土和镁对热浸镀铝液和镀层组织的影响[J]. 金属热处理, 1997, (6): 10-12.
- [12] 王海波. 稀土在化学热处理中的作用机理 [J]. 表面技术, 1999, 38(2): 23-25.
- [13] 胡德昌, 雷泽英. 稀土在化学热处理中催化机理的研究 [J]. 湖南大学学报, 1992, 19(1): 25-30.
- [14] 杨云,余宗森. 稀土对 Zn-5 % Al 合金与钢板湿润 性的影响 [J]. 中国稀土学报, 1993, 11(3): 242-246.
- [15] 李全安,文九巴,张荥渊,等. 镧镨铈混合稀土对 热浸渗铝的影响 [J]. 材料保护, 2002, 35(9): 20-21.
- [16] 文九巴, 胡鹏飞, 李晓源, 等. 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): 322-324.
- [17] 龙晋明,杨宁,陈庆华,等. 锌表面稀土化学钝化及 耐蚀性的研究 [J]. 稀有金属, 2002, 26(2): 98-102.
- [18] 张伟,康怀云,文九巴,等. 扩散型热浸铝--镧钢的抗腐蚀机理研究 [J]. 金属热处理,2008,33(11): 62-65.
- [19] Mansfeld F, Breslin C B, Pardo A, et al. Surface modification of stainless steel: preen technology for corrosion protection [J]. Surface and Coating Technology, 1997, 90(3): 224-228.

作者地址:湖北省武汉市洪山区华中科技大学 430074 材料学院铸造教研室 122 室

Tel: 134 3716 6172

E-mail: sunwei66@qq.com