

# Al 铸铁抗锌液腐蚀机制研究

## Effect of Aluminum on the Reaction Between Cast Iron and Liquid Zn

齐育红, 马永庆, 张占平, 黑祖昆 (大连海事大学, 大连 116026)

QI Yu-hong, MA Yong-qing, ZHANG Zhan-ping, HEI Zu-kun

(Dalian Maritime University, Dalian 116026, China)

**[摘要]** 铸铁中加 Al 后, 使得铸铁与锌液在 500~600 °C 反应的化合物层由原来的柱状  $\delta$ +微薄的  $\Gamma$  相改变为块状  $\delta$ +Fe-Al 相, 而且化合物层宽度显著增加。基体 Fe 的消耗主要由 Fe 原子通过化合物层的扩散所控制, 因而显著提高了铸铁抗锌液腐蚀能力。随着 Al 含量增加, 腐蚀速率降低, Al 量为 8.1% 时其腐蚀性能比普通灰铸铁提高 10 倍。

**[关键词]** Al 铸铁; 锌液腐蚀; Fe-Al 相

**[中图分类号]** TG14 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1001-4381 (1999) 10-0023-04

**Abstract:** After adding Al into cast iron, structure of compound layer formed by reaction between cast iron and liquid Zn at 500~600 °C consists of bulk  $\delta$ +Fe-Al phases instead of column  $\delta$ + $\Gamma$  phases, and the width of the compound layer increases obviously. The consumption of Fe in cast iron is dominated by the diffusional speed of Fe through the compound layer, therefor, the corrosion rate of iron is greatly slowed up. The corrosion rate of iron decreases with the content of Al in iron. The corrosion resistance of the cast iron with 8.1% Al is ten times as high as that of ordinary cast iron.

**Key words:** Al cast iron; corrosion in Zn bath; Fe-Al phase

铸铁镀锌锅因成本低、易于操作而被广为使用。但目前国内使用的铸铁镀锌锅由于受锌液的严重腐蚀而其实际使用寿命很短, 不但造成镀锌锅消耗较大, 而且损失大量的锌。因此, 提高铸铁抗锌液腐蚀能力是一个急需研究的问题。

国内外一些学者在研究锌铝合金镀过程中发现, 当铝和锌同时存在时铁优先与铝反应形成铁铝化合物, 也就是说铁铝化合物的稳定性高于铁锌化合物<sup>[1]</sup>。Jodan 等人<sup>[2]</sup>认为在热镀 Zn 液中加入 Al 可以减缓 Zn-Fe 反应。Short 和 Mackowiak<sup>[3]</sup>认为在合金化的过程中最初形成  $\text{FeAl}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{Al}_3$  和 Fe-Al-Zn 三元合金或它们的混合物, 因为 Fe-Al 相在热力学上比 Fe-Zn 相稳定, 但由于 Al 含量较少, 聚集起来比较困难, 所以 Fe-Al 相沉积长大较慢。当 Fe-Al 相中一些 Al 原子被 Zn 原子取代之后, Fe-Al 相仍可保持抗 Zn 液腐蚀的特性, 取代较多

时将失去稳定性, 形成 Fe-Zn 相。Mskimattila 和 Risso-laien<sup>[4]</sup>研究了 Zn-5%Al 热浸时的组织结构, 他们认为当含 Al 0.1wt%~0.5 wt% 时, Fe-Zn 相的形成就会被 Fe-Al 相所抑制, 部分 Fe-Zn 相被 Al-Fe 所取代, 形成  $\text{Fe}_3\text{Al}$  或  $\text{Fe}_2\text{Al}_3$ 。

鉴于上述 Al 在 Fe 与 Zn 反应过程中的作用, 本工作研究含 Al 铸铁与锌液反应的速度及 Al 在反应过程中的作用。

### 1 实验方法

实验选用普通灰铸铁和三种不同 Al 含量的铸铁作为研究材料, 试样代号及其平均化学成分如表 1 所示。G 代表普通灰铸铁, A1, A2 和 A3 代表含 Al 铸铁。

测试铸铁与锌液反应特性的试样尺寸为  $\phi 28\text{mm} \times 10\text{mm}$  的半圆柱, 以半圆的底面为基准面, 测量侧面腐蚀层深度, 用单位时间腐蚀层深度来表征铸铁受锌液的腐蚀速率。

**[收稿日期]** 1998-12-26

**[基金项目]** 辽宁省自然科学基金资助项目

用 JXA-733 型电子探针 (EMPA) 测试腐蚀样品横截面的成分分布。以腐蚀层与铸铁基体界面为中心分别向两侧每隔  $20\mu\text{m}$  测一次, 每次测三点取平均值。

表 1 几种铸铁试样的化学成分 (wt%)

Table 1 The composition of the samples

代号	C	Al	Si	Cr	Mn	S	Fe
G	3.21		1.807		0.317	0.009	余量
A1	3.05	2.35	4.12	0.99			余量
A2	3.07	3.47	4.68	1.2			余量
A3	2.95	8.14	2.06	0.17			余量

用 D/max-III A 型 X 射线衍射仪 (XRD) 测量腐蚀化合物层的相结构。该样品是切去腐蚀样品的挂锌层后, 机械磨光表面而制得。

用 H-800 型透射电镜 (TEM) 分析铸铁基体与化合物层界面附近的显微组织。TEM 样品采用电火花线切割机、电解双喷仪及离子减薄器制备。

## 2 实验结果及讨论

### 2.1 Al 铸铁在锌液中的腐蚀速率

各种铸铁在  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  时与锌液反应的腐蚀速率随 Al 含量的变化关系曲线如图 1 所示。可以看出腐蚀速率随温度的升高而增加。两种温度下普通灰铸铁的耐蚀性能均最差, 而且铸铁的抗锌液腐蚀性能随 Al 含量的增加而提高。当 Al 量增加到  $8.1\%$  时其抗锌液腐蚀性能比普通灰铸铁提高 10 倍。

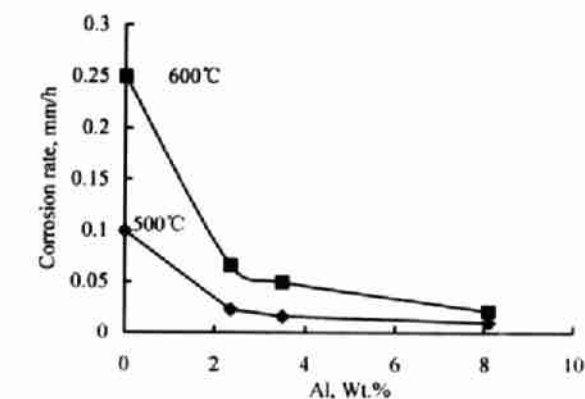
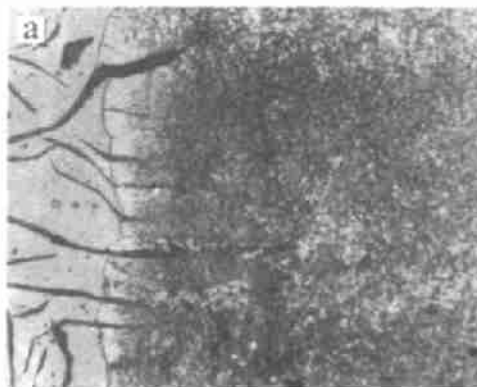


图 1 腐蚀速率与 Al 含量的关系

Fig. 1 Variance of corrosion rate with Al content

### 2.2 腐蚀界面形貌及化合物

$500\text{ }^{\circ}\text{C}$  腐蚀样品横截面的形貌如图 2 所示。

由图 2 可以看出, 腐蚀样品的横截面由表面层、化合物层和基体三部分组成。表面层主要由锌组成, 它是在样品取出时涂挂的锌液随后冷却凝固形成的。化合物层是基体与锌液在反应过程中形成的。普通灰铸铁 (见图 2a) 的化合物层较薄, 而且与基体有明显的较光滑的界面, 化合物层由致密的柱状晶和柱状晶与基体之间极薄的组织组成, XRD 及 EMPA 分析表明, 柱状晶组织为  $\delta\text{-FeZn}_{17}$ , 极薄层组织为  $\Gamma\text{-Fe}_3\text{Zn}_{10}$ 。三种含 Al 铸铁的横截面形貌比较相似如图 2b 所示, 其化合物层较宽, 它主要由白色的块状物和块状物之间的黑色组织组成。EMPA 分析表明, 白色的块状物为  $\delta\text{-FeZn}_{17}$ , 黑色组织富含 Al。

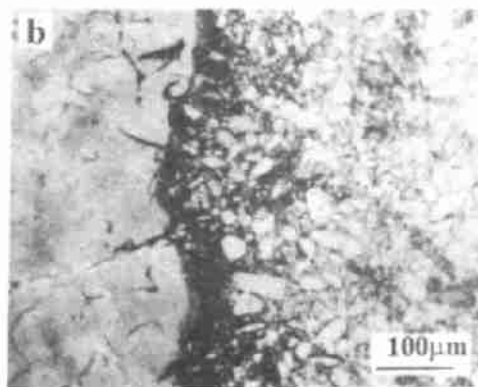


图 2 G 和 A2 样品在  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  与锌液反应 10h 后的横截面形貌 a—G; b—A2

Fig. 2 Cross-section microstructures of samples dipped in Zn bath for 10h at  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  a—G; b—A2

为了研究化合物层的组织结构, 对 A3 腐蚀界面处的薄膜进行了 TEM 分析, 结果如图 3。样品中发现了

$\text{FeAl}$  和  $\text{Fe}_3\text{Al}$  金属间化合物相, 从图 3c 可看出  $\text{FeAl}$  相中存在反相畴, 这是  $\text{FeAl}$  有序相的形成特征。因此, Al

铸铁的化合物层由白色的块状物  $\delta$ -FeZn<sub>7</sub> 和块

状物之间的黑色组织 FeAl 及 Fe<sub>3</sub>Al 金属间化合物组成。

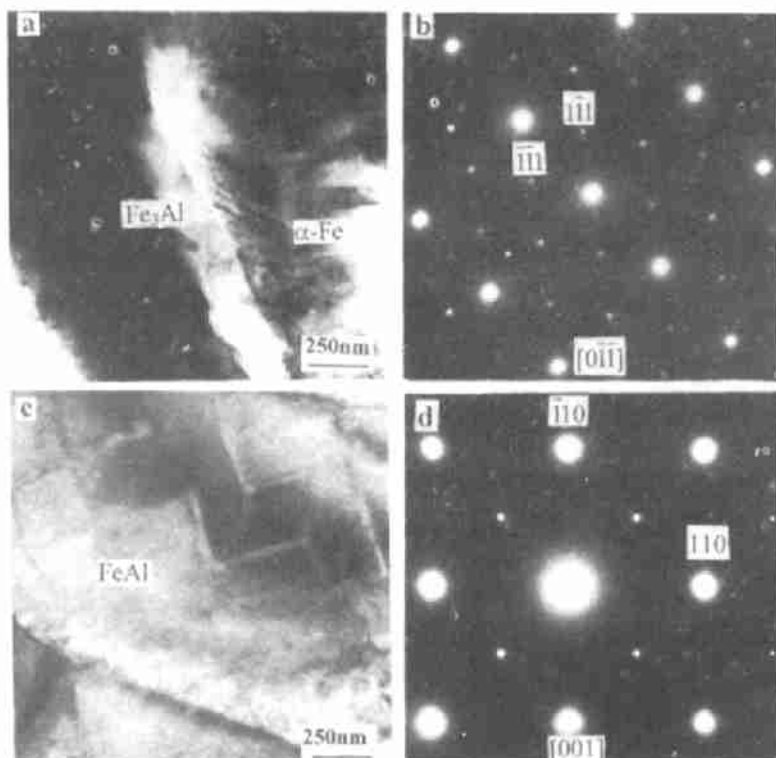


图 3 A3 样品化合物层 Fe-Al 化合物的形貌及电子衍射谱

Fig. 3 The TEM images and SAD patterns of Fe-Al intermetallic phases: a—TEM image of Fe<sub>3</sub>Al;

b—SAD patterns of Fe<sub>3</sub>Al; c—TEM image of FeAl; d—SAD patterns of FeAl

### 2.3 抗腐蚀机制

根据 Fe-Zn 相图,  $\epsilon$  相约在 530 °C 时才消失, 但从本实验及一些文献报道看, 500 °C 时  $\epsilon$  相已消失, Fe 与 Zn 液直接反应生成  $\delta$  相, 在 500~600 °C 范围内, Fe 与 Zn 液反应过程的横截面示意图如图 4 所示。固-液两相区

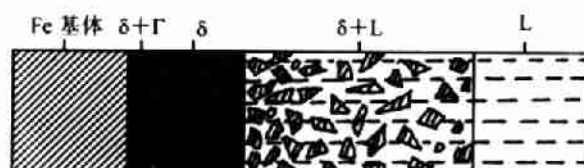


图 4 Fe 与 Zn 液在 500~600 °C 之间反应过程横截面示意图

Fig. 4 Cross-section sketch of the reaction between

Fe and Zn in the range of 500~600 °C

( $\delta$ +L) 中液相随温度升高而增加, 因此, Fe 与 Zn 液反应的过程时: 首先, Fe 原子溶解于 Fe/Zn 液界面前方的 Zn 液中, 使得 Zn 液中 Fe 含量增加, 当 Fe 含量增加到 Fe-Zn 相图中对应反应温度下液相线成分时, 在 Zn 液中析出  $\delta$ -FeZn<sub>7</sub> 相, 即在 Fe 与 Zn 液之间形成 ( $\delta$ +

L) 液固两相区。由于液相中扩散速度快, 加之 Zn 液中存在热对流, 使得靠近 Zn 液中  $\delta$  相很快溶解于 Zn 液中, 而且随着 Fe 和 Zn 原子的不断扩散, 析出致密的  $\delta$  相, 当成分超过  $\delta/(\delta+\Gamma)$  时, 又析出一层  $\Gamma$  相。由图 2a 得知, 此时铸铁与锌液反应达到平衡。因此, 化合物层由 ( $\delta$ +L),  $\delta$  和  $\Gamma$  区组成, 据文献 [5] 报道  $\delta$  相晶界强度低, 在晶界应力和锌液腐蚀及锌液热对流冲击的共同作用下易于开裂而脱落到锌液中去。因此, 在反应过程中, Fe 原子一方面通过化合物层溶解于锌液中, 另一方面,  $\delta$  相颗粒脱落到锌液中而消耗。用  $V_{Fe}$  表示 Fe 消耗于锌液中的速度,  $V_{Fe1}$  表示 Fe 在化合物层中的扩散速度,  $V_{Fe2}$  表示 Fe 脱落到锌液中的速度, 即  $V_{Fe} = V_{Fe1} + V_{Fe2}$ 。Zn 原子通过化合物层扩散, 与 Fe 原子发生反应, 使化合物层与基体的界面向基体一侧移动。用  $V_1$  表示界面移动速度,  $V_{Zn1}$  表示 Zn 原子在化合物层中的扩散速度,  $V_{Zn2}$  表示 Zn 与 Fe 原子的反应速度, 即  $V_1 = V_{Zn1} + V_{Zn2}$ 。反应经一定时间达到平衡后, 则有  $V_{Fe} = V_1$ , 即为铸铁基体与锌液的反应速度, 因此, 腐蚀深度随时间的变化基本呈直线关系。

对于普通灰铸铁, 由于  $\delta$  层易于脱落到锌液中, 使得  $V_{Fe1}$  远大于  $V_{Fe2}$ , 即  $\delta$  层脱落的速度  $V_{Fe1}$  成为铸铁基体被腐蚀的控制因素, 因此, 铸铁受到锌液腐蚀很严重。随着温度升高, 原子的扩散能力增加, 锌液的腐蚀及热对流冲击作用进一步加剧,  $\delta$  相晶界强度更低, 所以, 腐蚀速率显著增加。

而含铝的合金铸铁与锌液反应过程中, 随着 Fe 原子溶入锌液中, 基体表面 Fe 的含量降低, 而使 Al 在 Fe 中过饱和, 根据 Fe-Al 相图及 Fe-Al 系化合物的生成自由能<sup>[6]</sup>, 从热力学观点看, Al 过饱和的铸铁中最先形成 Fe-Al 系的化合物是 FeAl 相,  $Fe_3Al$  相在 500℃ 以上不可能形成, 因为此时  $Fe_3Al$  相的生成自由能为正值, 因此, 在过饱和的基体表面析出 FeAl 第二相。当基体中的 Fe 原子与 Zn 原子反应形成  $\delta$  相时,  $\delta$  颗粒周围贫铁区域形成 FeAl 相。另一方面, 基体表层的铁反应进入化合物层后, 其间的 FeAl 第二相直接进入化合物层, 正如图 2b 所示, 化合物层由块状  $\delta$  相和 FeAl 化合物组成。实验观察到的  $Fe_3Al$  相是腐蚀样品取出后在空冷过程中形成的。这种化合物层的结构改变了普通灰铸铁中的柱状  $\delta$  相的形态, 使得化合物层不易脱落进入锌液中, 因此,  $V_{Fe1} = 0$ , 反应速度完全由扩散所控制, 而且化合物层厚度显著增加, Fe 在化合物层中的扩散系数也降低,  $V_{Fe2}$  也比普通灰铸铁中低。因此, 基体被锌液腐蚀的速度大大降低。

随着 Al 含量增加, 形成的 FeAl 相的量增加, 化合物层厚度增加, Fe 在化合物层中的扩散系数降低,  $V_{Fe2}$  降低, 即腐蚀速率不断降低。由此看来, 铸铁中加入 Al 提高铸铁抗锌液腐蚀能力的作用是: 改变了化合物层中  $\delta$  相的分布形态, 从而阻止了  $\delta$  颗粒的脱落; 增加了反应化合物层的宽度, 降低了原子的扩散系数。

### 3 结论

(1) 铸铁中加入适量的 Al 可以显著提高铸铁抗锌液腐蚀能力, 当 Al 量增加到 8% 时其抗锌液腐蚀性能比普通灰铸铁提高 10 倍。

(2) Al 铸铁与锌液在 500~600℃ 反应过程中, 其反应化合物层中析出 FeAl 相, 样品在随后的空冷过程中, 部分 FeAl 相转变为  $Fe_3Al$  相。

(3) 含 Al 铸铁与锌液反应形成较宽的  $\delta + Fe-Al$  化合物层, 且  $\delta$  相呈块状分布, 使得反应主要由扩散控制, 因而腐蚀速度大大降低。

#### 参考文献

- [1] 杨云、余宗森. 稀土对液态 Zn+5wt%Al 合金与工业纯

铁板反应的抑制作用 [J]. 金属学报, 1993, 29 (12): A540~543.

- [2] C. E. Jordan and A. R. Marder. Morphology development in hot-dip galvanneal coatings [J]. Metall. Trans., 1994, 25A: 940~948.
- [3] N. R. Short and J. Nackowiak. The effect of pressure on the reactions between Fe-Zn:1.5%Al at 500℃ [J]. Eng-land Corrosion Science, 1997, 17: 397~404.
- [4] S. M. Makimattila, E. Ristolainen and Helsinki. On the structure of a Zn-5%Al hot dip galvanized coating. Int. Deep Drawing Research Group Meeting W. G. H /7, Helsinki, Finland, 1993, 10~17.
- [5] 张恒. 热镀锌锅的腐蚀与控制 [J]. 腐蚀与防护, 1989, 5: 45~49.
- [6] 刘帮津. 钢材的热浸镀铝 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995, 21~23.

【作者简介】 齐育红 (1963-), 女, 副教授, 博士。1997 年毕业于大连海事大学, 现在大连海事大学材料工艺研究所从事金属基复合材料及材料微观结构分析等研究工作。联系地址: 海大连海事大学材料工艺研究所 (116026)

\* \* \* \* \*

(上接第 22 页)

Cd-11Zn 合金在低于共晶温度 16℃ 下仍有很高的短时拉伸性能和良好的组织稳定性。共晶合金的这一特性已在文献 [3] 中报导过。

### 3 结论

Cd-11Zn 合金作为 280℃ 熔断器合金能满足熔断器的动作和不动作试验要求, 目前已广泛用于防火排烟阀。

#### 参考文献

- [1] GBJ45-82. 高层民用建筑设计防火规范, 1982.
- [2] 虞觉奇、易文质、陈邦迪、陈宏鉴. 二元合金状态图集 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1987, 288.
- [3] Soutiere B. and Kerr H. W. Thermal stability of Deformed Cd-Zn Eutectic Alloys. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 1969, 245~259.

【作者简介】 阮中慈 (1952-), 男, 高级工程师, 从事金属材料微观组织分析与研究。联系地址: 北京 81 信箱 62 分箱 (邮编: 100095)