

定向凝固 Fe-3.5B 合金耐锌液冲蚀性能研究

刘广柱¹, 邢建东¹, 马胜强¹, 王怡然¹, 马胜超², 李焯飞¹

(1. 西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

(2. 陕西航空电气有限责任公司, 陕西 兴平 713107)

摘要: 利用旋转盘技术研究了 Fe₂B 排布方式及间距对定向凝固 Fe-3.5B 合金耐锌液冲蚀性能的影响, 并分析了冲蚀界面形貌。结果表明, 冲蚀过程中 Fe₂B 平行于锌液流动方向的试样(横向试样, 记 Fe₂B_∥), 其冲蚀率随冲蚀时间的延长快速降低, 而 Fe₂B 垂直于锌液流动方向的试样(纵向试样, 记 Fe₂B_⊥), 冲蚀速率降低缓慢。当 Fe₂B 间距为 3.67 μm 时, 平行试样冲蚀率最小, 而 Fe₂B 间距为 1.87 μm 时, 垂直试样冲蚀率最小。横向试样表现出“界面钉扎”效应, 极大地抑制锌液冲蚀损伤。

关键词: 定向凝固; 流动锌液; 冲刷腐蚀; Fe₂B; 界面形貌

中图分类号: TG174.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)10-2568-05

世界各国普遍采用热镀锌的方式改善和提高钢铁制品的耐腐蚀性能^[1]。日本从 2005 年开始汽车用板全部使用合金化镀锌板^[2]。2010 年我国已投产热镀锌生产线 300 余条, 年生产能力约 4500 万吨^[3]。目前, 制约热镀锌工业发展的一个关键问题是热镀锌设备在流动的锌液中遭受严重的冲刷腐蚀^[4]。美国能源部于 2001 年和 2004 年分别大规模研发新一代耐锌液腐蚀材料, 取得了显著成效^[5, 6]。尽管目前沉没辊轱体常用 316L 材质, 轴面多为高钴合金涂层, 使其使用寿命增加了 1 倍, 但常常也仅有 15 天左右就需维修、更换^[7]。

研究表明^[8-10], Fe-B 合金在静态锌液中具有优异的耐锌液腐蚀性能, 主要依赖于组织中大量的 Fe₂B 耐蚀相。因此, Fe-B 合金中 Fe₂B 相的形态、分布及尺寸参数将极大地影响合金在流动锌液中的耐蚀性。本研究在前期普通凝固合金耐锌液腐蚀性能的研究基础上^[8-10], 探讨定向凝固 Fe-B 合金中 Fe₂B 的排列方式及间距对 Fe-B 合金耐锌液冲蚀性能的影响, 这对深入研究 Fe-B 合金的耐冲蚀机理以及组织设计与应用都具有重要的理论意义和实际价值。

1 实验

为获取具有不同尺度及定向 Fe₂B 分布的 Fe-B 合金, 采用 B 质量分数为 3.5% 的 Fe-B 合金, 通过控制冷却速度和单向散热, 获取了不同柱状 Fe₂B 间距的定向凝固 Fe-3.5B 合金。Fe-3.5B 合金的名义成分如表 1 所示。

表 1 Fe-3.5B 合金名义成分

Table 1 Nominal composition of Fe-3.5B alloy (ω/%)					
B	C	Al	Cr	Si	Fe
3.50	0.20	0.12	0.81	0.31	Bal.

采用预热铸型结合型腔底部放置冷铁的方法, 将所用砂型置于具有不同厚度的冷却铁板上以达到控制金属液冷却速度的目的。冷却铁板是尺寸分别为 300 mm×300 mm×150 mm、300 mm×300 mm×100 mm 和 300 mm×300 mm×50 mm 的低碳钢, 所获得的定向合金铸锭分别记作 1#铸锭、2#铸锭和 3#铸锭, 如图 1 所示。在距离冷铁 15 mm 处试样部位放置热电偶来测量合金的冷却曲线。

为考察不同 Fe₂B 间距和排列方式下的定向合金耐锌液冲蚀性能, 试样采取两种切割方式, 如图 2a 所示, 其对应的冲蚀方式如图 2b 所示。当 Fe₂B 排列方向与流动锌液冲蚀方向平行时, 记为横向试样(标记为 Fe₂B_∥), 反之, 记为纵向试样(标记为 Fe₂B_⊥), 如图 2b 示意。试样尺寸为 120 mm×15 mm×5 mm, 试样浸入流动锌液的长度约为 40 mm。

冲蚀实验在自行研制的 MCF-1 型锌液腐蚀磨损试验机(产地: 济南)上进行。冲蚀试验示意图如图 3 所示。冲蚀试样安装在圆盘直径为 120 mm 的旋转盘上, 试样旋转的迹线直径为 100 mm。冲蚀速度为 10 r/min, 冲蚀角度为 0°, 锌液温度为 460 °C, 冲蚀时间分别为

收稿日期: 2015-10-22

基金项目: 国家自然科学基金(51301128, 51271142); 高等学校博士点专项科研基金(20120201120005, 20110201130008); 中国博士后基金(2012M521767, 2013T60875); 中央高校基本科研业务费资助项目(XJJ2013038)

作者简介: 刘广柱, 男, 1983 年生, 博士生, 西安交通大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710049, E-mail: gzliu1983@163.com

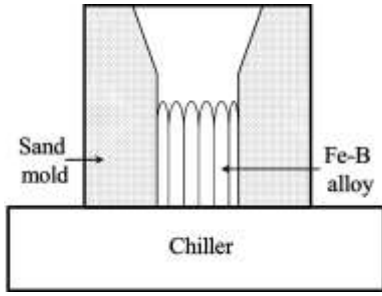


图 1 定向凝固装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of directional solidification device

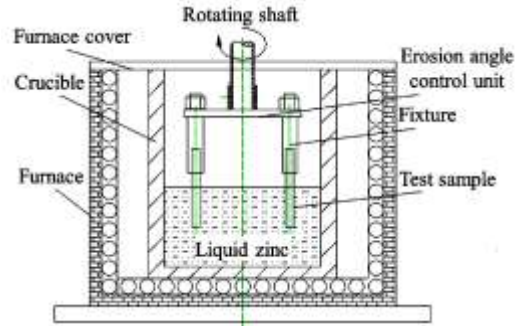


图 3 流动锌液腐蚀实验示意图

Fig.3 Schematic diagram of erosion-corrosion experiment in flowing liquid zinc

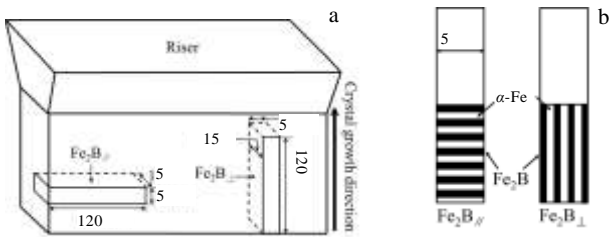


图 2 定向凝固 Fe-3.5B 合金冲蚀试样取样方式及其在流动锌液中的冲蚀方式

Fig.2 Sample position (a) cut from directionally solidified Fe-3.5B alloy and the erosion-manner between flowing liquid zinc and sample surface (b)

5, 10, 15, 20, 30 h, 冲蚀前试样表面在磨床上打磨后用乙醇超声清洗, 冲蚀后的厚度测量方法为: 首先将冲蚀试样横截面进行镶样, 制成金相试样; 然后采用体积分数为 4% 的硝酸乙醇溶液进行浸蚀; 最后在带有标尺的光学显微镜下测量冲蚀后试样的剩余厚度。随机选取 12 个视场进行测量, 取其平均值作为试样冲蚀后剩余的厚度。冲蚀厚度损失的深度法公式如 (1) 所示^[11, 12]。

$$R = \frac{a - b}{2t} \tag{1}$$

公式 (1) 中, a 为冲蚀前平均厚度 (μm); b 为冲蚀后平均厚度 (μm); t 为冲蚀时间 (h); R 为 t 时间段内的平均冲蚀率 ($\mu\text{m/h}$)。

2 结果与讨论

2.1 定向 Fe-3.5B 合金中 Fe₂B 间距及微观形貌

在图像分析软件中采用截线法对 1#、2# 和 3# 铸锭距冷铁 10 至 20 mm 范围内的 Fe₂B 间距进行测量^[13, 14], 制备参数及结果如表 2 所示, 为保证组织一致性, 定

表 2 距离冷铁 15 mm 处的定向 Fe-3.5B 合金制备工艺参数及 Fe₂B 平均间距

Table 2 Manufacture parameters and Fe₂B average space of directionally solidified Fe-3.5B alloy far from the 15 mm distance of the chiller

Sample No.	Cooling rate / $^{\circ}\text{C s}^{-1}$	Chiller thickness /mm	Fe ₂ B average space/ μm
1#	10.5	150	1.87
2#	9.8	100	3.67
3#	9.6	50	5.94

向试样均选取距离 3 种铸锭冷铁端 15 mm 处试样进行流动锌液冲蚀试验, 此位置处铸锭的定向组织较为均匀、挺直。

图 4 为定向 Fe-3.5B 合金 XRD 图谱及其金相照片。从图 4a 可以看出, 定向凝固 Fe-3.5B 合金的横截面中 Fe₂B (002) 较强, 而纵截面 Fe₂B 的 (002) 衍射面几乎消失, 这表明, 定向凝固 Fe-3.5B 合金组织具有明显的各向异性。由于 Fe₂B 为体心四方, 故其择优生长方向为 [002] 方向。由图 4b 可以看出定向凝固 Fe-3.5B 合金中 Fe₂B 平行生长, 结合图 4a 物相 ($\alpha\text{-Fe}$ 、Fe₂B 和 Fe₃C) 可知, 其组织中主要包括铁素体、共晶 Fe₂B 及一定量的珠光体。

2.2 定向 Fe-3.5B 合金的锌液冲蚀性能

图 5 是定向凝固 Fe-3.5B 合金冲蚀速率随时间变化曲线。由图 5 可以看出, 随冲蚀时间的增加, 横向试样和纵向试样的冲蚀速率均逐步减小, 其中横向试样减小较快而纵向试样降低幅度较小。在冲蚀初期, 横向试样的冲蚀速率较高, 但随冲蚀的进行, 横向试样的冲蚀速率逐渐小于纵向试样的冲蚀速率。横向试样的冲蚀速率随 Fe₂B 间距的增加先减小后增加, 而纵向试样的冲蚀速率随 Fe₂B 间距的增加而增加。可见, 不仅 Fe₂B 间距影响冲蚀率, 其排列方式更加显著地影响定向合金的冲蚀率。

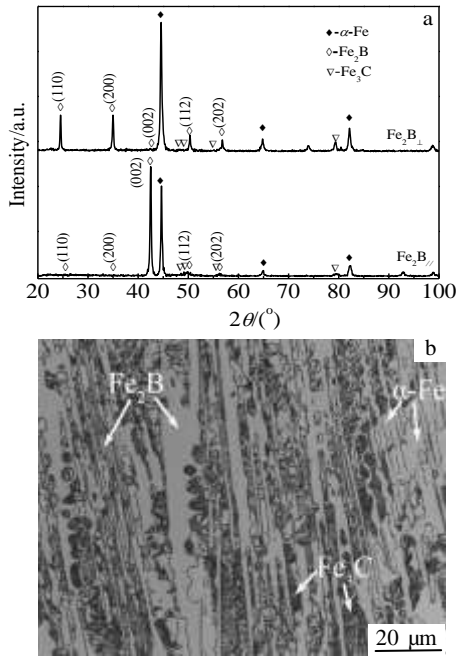


图 4 定向 Fe-3.5B 合金 XRD 图谱及其金相形貌

Fig.4 XRD patterns (a) OM and microstructure (b) of directionally solidified Fe-3.5B alloy

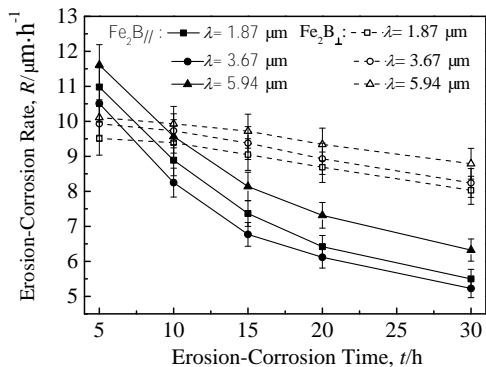


图 5 定向凝固 Fe-3.5B 合金腐蚀速率随时间变化曲线

Fig.5 Erosion-corrosion rate as a function of erosion-corrosion time

2.3 定向凝固 Fe-3.5B 合金锌液冲蚀界面形貌

图 6 是定向凝固 Fe-3.5B 合金横向试样在流动锌液中腐蚀 5 和 30 h 的界面形貌。由图 6a~6c 可以看出，横向试样的基体被快速冲刷腐蚀，使大量 Fe₂B 裸露在冲蚀界面。由图 6a 可以看出，1#试样 Fe₂B 骨架最细、间距小，排列密集，靠近基体处的 Fe₂B 骨架较完整，而 Fe₂B 前端则发生溶解，同时由于流动锌液的冲刷而产生大量断裂。因此，当 Fe₂B 平均间距为 1.87 μm 时，流动锌液的冲刷以及界面层 Fe₂B 间隙中铁锌化合物

的生长应力是 Fe₂B 骨架断裂的主要原因。然而，在 2#试样中 Fe₂B 骨架保持完整，几乎无断裂，如图 6b 所示，这是由于当 Fe₂B 平均间距为 3.67 μm 时，基体冲刷腐蚀所产生的相变应力以及流动锌液的冲击均不能对 Fe₂B 骨架产生明显的破坏作用，而仅出现一些 Fe₂B 的微溶解。因此，暴露于界面处的 Fe₂B 骨架与靠近基体的冲蚀产物形成交互作用，即强烈的“界面钉扎”效应，堵塞了锌液冲蚀通道，抑制了冲蚀的进行。3#试样的 Fe₂B 间距最大，锌液对基体的冲蚀作用最强，锌液沿 Fe₂B 之间通道进行冲刷腐蚀，产生较多的产物和较大的相变应力，因此，Fe₂B 发生严重的断裂。图 6d~6f 是 3 种试样在冲蚀 30 h 时的界面形貌。由图 6d~6f 可以看出，当冲蚀进行到 30 h 时，腐蚀界面出现大量取向生长的冲蚀产物，这些冲蚀产物密集的排列在界面前沿，其生长方向与锌液流动方向相同，堵塞了冲蚀通道，改变了冲蚀过程的扩散路径。

图 7 是定向 Fe-3.5B 合金纵向试样不同冲蚀时间的冲蚀形貌。由图 7 可以看出，纵向试样的冲蚀界面形貌变化较小，在冲蚀过程中 Fe₂B 呈现逐层剥落现象，其区别仅仅在于 Fe₂B 逐层脱落的频率不同，这主要受制于 Fe₂B 的密集程度。通过对图 6e 中 1、2 点和图 7d 中 3、4 点的 EDS 能谱分析发现，在流动锌液中产生的腐蚀产物由 FeZn₁₀、FeZn₁₃ 等化合物组成，如表 3 所示。

2.4 Fe₂B 间距及排列对定向凝固 Fe-3.5B 合金耐锌液冲蚀性能的作用机制

定向凝固 Fe-3.5B 合金中定向排列的 Fe₂B 具有不同的间距及排列方式，在冲蚀过程中表现出不同的界面结构，从而表现出不同的抗锌液冲蚀性能。对于横向试样，在冲蚀过程中由于 Fe₂B 相平行于锌液冲蚀方向，尽管冲蚀开始阶段，这些平行间隙成为冲蚀通道，但很快就形成冲蚀产物，与定向 Fe₂B 相产生交互作用，而堵塞了冲蚀通道。在这种情况下，暴露于锌液的 Fe₂B 相不易产生剥落和断裂，能长时间保留在界面上，充分发挥出 Fe₂B 相优异的抗锌液冲蚀能力。由于 Fe₂B 间距不同，导致冲蚀界面 Fe₂B 骨架保持的时间和失效的方式略有差别，如前所述。因此，定向凝固 Fe-3.5B 合金的横向试样，冲蚀速率随 Fe₂B 间距的增大先减小后增大。界面前沿的 Fe₂B 骨架在一定时间后发生断裂失效。当 Fe₂B 间距适中时，冲蚀产物密集地排布在 Fe₂B 骨架前端，形成取向性的冲蚀产物，加强了“界面钉扎”效应的作用，有效阻止了流动锌液的冲刷腐蚀程度，从而降低了冲蚀速率。

纵向试样的 Fe₂B 垂直于锌液冲蚀方向，在流动锌液冲蚀方向上 Fe₂B 尺寸不同，一旦流动的锌液绕过

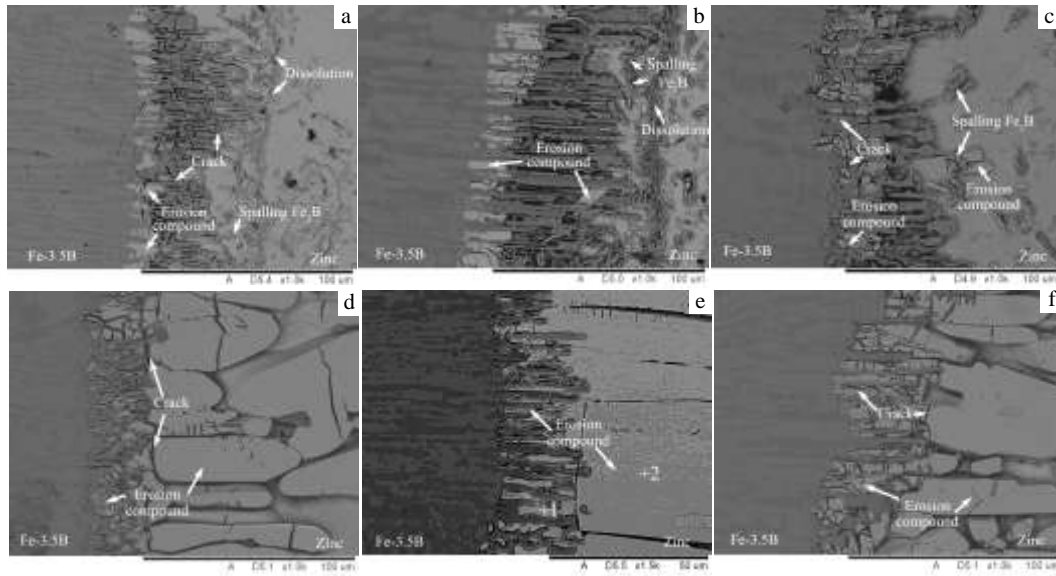


图 6 不同 Fe₂B 间距的横向试样在流动锌液中腐蚀 5 和 30 h 的界面形貌

Fig.6 SEM micrographs of the erosion-corrosion interface of directionally solidified Fe-3.5B alloy (Fe₂B_∥): (a) λ=1.87 μm, t=5 h; (b) λ=3.67 μm, t=5 h; (c) λ=5.94 μm, t=5 h; (d) λ=1.87 μm, t=30 h; (e) λ=3.67 μm, t=30 h; (f) λ=5.94 μm, t=30 h

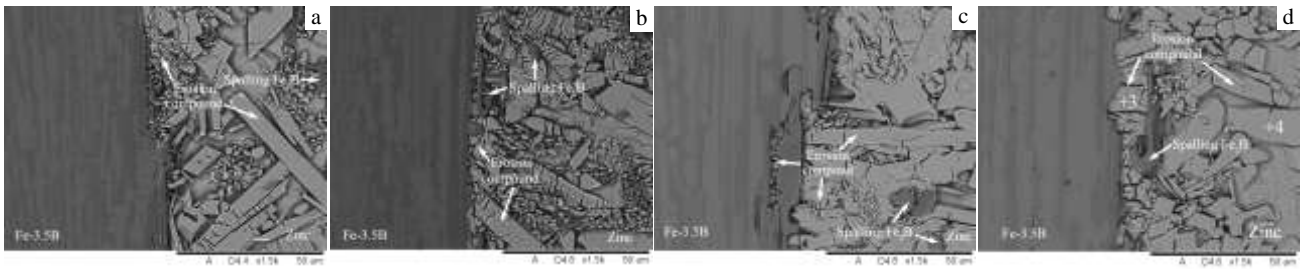


图 7 不同 Fe₂B 间距的纵向试样在流动锌液中腐蚀 5 和 30 h 的界面形貌

Fig.7 SEM micrographs of the erosion-corrosion interface of directionally solidified Fe-3.5B alloy (Fe₂B_⊥): (a) λ=3.67 μm, t=5 h; (b) λ=5.94 μm, t=5 h; (c) λ=3.67 μm, t=30 h; (d) λ=5.94 μm, t=30 h

表 3 图 6e 和 7d 中定向凝固 Fe-3.5B 合金冲蚀产物 EDS 定点分析结果

Table 3 Compositional results of point1, point 2 in Fig.6e and point 3, Point 4 in Fig.7d erosion-corrosion products by EDS analysis

Point	ω/%		at%		Phase
	Fe	Zn	Fe	Zn	
1	12.83	87.17	14.70	85.30	δ-FeZn ₁₀
2	6.89	93.11	7.98	92.02	ζ-FeZn ₁₃
3	12.76	87.24	14.62	85.38	δ-FeZn ₁₀
4	6.82	93.18	7.90	92.10	ζ-FeZn ₁₃

Fe₂B 相冲蚀基体, 则会导致 Fe₂B 相快速脱离冲蚀界面。当 Fe₂B 间距很小时, 其较为细密, Fe₂B 相的数量增加, 导致阻挡的机会明显增强。随 Fe₂B 间距变大, Fe₂B 相间的基体逐步增加, 一旦锌液从某处绕过 Fe₂B

相对基体进行冲蚀, 则此处的基体会被快速的冲蚀并生成大量的冲蚀产物, 使得 Fe₂B 相失去支撑而迅速脱落, 不能有效地发挥抗锌液冲蚀性能, 此时, 间距越大其冲蚀速率越高。

此外, 横、纵试样的抗锌液冲蚀率主要表现在抗蚀相 Fe₂B 的失效方式。前者存在不同程度的界面钉扎区, 能够使 Fe₂B 长时间保留在界面而不断裂, 充分发挥出 Fe₂B 的抗冲蚀作用。而纵向试样, Fe₂B 基本是发生逐层脱落, 不能有效发挥抗蚀相的阻挡效应而提前脱落失效。因此, 抑制 Fe₂B 脱落、提高基体抗冲蚀性及其对抗蚀相的支撑作用能够改善合金抗冲蚀性。

可见, 定向凝固 Fe-3.5B 合金的 Fe₂B 间距和排列形式对锌液冲蚀具有重要影响, 这种影响来自于 Fe₂B 相的失效破坏方式及其与基体之间的协同抵抗流动锌液冲刷腐蚀的能力。

3 结 论

1) 定向凝固 Fe-3.5B 合金横向试样在流动锌液中的冲蚀速率随着冲蚀时间的延长快速降低, 纵向试样冲蚀速率降低缓慢。

2) Fe₂B 间距为 3.67 μm 时定向凝固 Fe-3.5B 合金横向试样冲蚀速率最小, Fe₂B 间距为 1.87 μm 时定向凝固 Fe-3.5B 合金纵向试样冲蚀速率最小。

3) 冲蚀界面微观形貌对 Fe₂B 间距具有尺寸依赖性, 具有适当 Fe₂B 间距的合金能够在冲蚀表面形成“界面钉扎”效应从而很好地抑制冲蚀损伤。

参考文献 References

- [1] Chen Jinhong(陈锦虹), Li Yangzong(李扬宗), Lu Jintang(卢锦堂) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 1989, 6: 20
- [2] Zhang Qifu(张启富), Liu Bangjin(刘邦津), Zhong Haifeng(仲海峰). *Journal of Iron and Steel Research*(钢铁研究学报)[J], 2002, 14(4): 65
- [3] Kang Yongli(康永林). *Angang Technol*(鞍钢技术)[J], 2013, 1: 1
- [4] Wang Wenjun(王文俊), Lin Junpin(林均品), Wang Yanli(王艳丽) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(6): 994
- [5] Liu Xingbo, Barbero A, Kang B *et al. Multifunctional Metallic and Refractory Materials for Energy Efficient Handling of Molten Metals*[D]. West Virginia: West Virginia University, DE- FC36-04GO14038, 2008
- [6] Barbero E J, Irwin C, Liu Xingbo *et al. Iron & Steel Technology* [J], 2004, 1(10): 31
- [7] Zhang Xinli(张新利). *China Heavy Equipment*(中国重型装备)[J], 2012, 3: 11
- [8] Ma Shengqiang, Xing Jiandong, Fu Hanguang *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2010, 204(14): 2208
- [9] Ma Shengqiang, Xing Jiandong, Yi Dawei *et al. Materials Characterization*[J], 2010, 61(9): 866
- [10] Ma Shengqiang, Xing Jiandong, Liu Guofeng *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2010, 527(26): 6800
- [11] Liu Xingbo, Barbero E, Xu Jing *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2005, 36A: 2049
- [12] Tang Naiyong, Li YP, Kurosu S *et al. Corrosion Science*[J], 2012, 60: 32
- [13] Ares A E, Schvezov C E. *Journal of Crystal Growth*[J], 2011, 318: 59
- [14] Ares A E, Rodriguez C M, Schvezov C E *et al. Procedia Materials Science*[J], 2012, 1: 72

Erosion-Corrosion Resistant Property of Directionally Solidified Fe-3.5B Alloy in Flowing Liquid Zinc

Liu Guangzhu¹, Xing Jiandong¹, Ma Shengqiang¹, Wang Yiran¹, Ma Shengchao², Li Yefei¹

(1. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(2. AVIC Shaanxi Aero Electric Co., Ltd, Xingping 713107, China)

Abstract: The effects of orientation and space of Fe₂B on erosion-corrosion resistant property of directionally solidified Fe-3.5B alloy in flowing liquid zinc were investigated by a rotating disk technique, and microstructural morphology of erosion-corrosion interface was observed. The results show that the erosion-corrosion rate quickly decreases with the extension of erosion-corrosion time when the Fe₂B is parallel to the flowing direction of liquid zinc (parallel sample, labeled as Fe₂B_{//} sample) while it slowly decreases with the extension of erosion-corrosion time when the Fe₂B is perpendicular to the flowing direction of liquid zinc (perpendicular sample, labeled as Fe₂B_⊥ sample). When the space of Fe₂B is 3.67 μm, the erosion-corrosion rate of Fe₂B_{//} sample is minimum, while the erosion-corrosion rate of Fe₂B_⊥ sample reaches the minimum value when the space of Fe₂B is 1.87 μm. The Fe₂B_{//} sample forms a good erosion-corrosion compound layer which shows an “interface pinning effect” and greatly inhibits erosion-corrosion.

Key words: directional solidification; flowing liquid zinc; erosion-corrosion; Fe₂B; interfacial morphology

Corresponding author: Ma Shengqiang, Ph. D., School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, P. R. China, Tel: 0086-29-82668606, E-mail: sqma@mail.xjtu.edu.cn