

# 稀土元素提高渗硼层抗熔锌腐蚀性能的研究

马瑞娜 曹晓明 温 鸣  
(河北工业大学材料学院 天津 300130)

**摘要:** 采用固体法硼稀土共渗,研究了加稀土对渗层抗熔锌腐蚀性能的影响.结果表明,加入稀土后渗层抗熔锌腐蚀能力比不加稀土的提高3倍.主要原因是加入稀土后渗层致密、成分均匀、缺陷少、组织韧性好、裂纹扩展阻力大,致使裂纹不易扩展,难以形成锌蚀通道,从而材料的抗熔锌腐蚀能力增强.

**关键词:** 熔锌腐蚀 渗硼 铁硼化合物 抗腐蚀性

**中图分类号:** TG146.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2006)03-0180-04

## 1 前言

液态锌在热镀锌工艺温度(460℃~650℃)下对几乎所有金属都具有强烈的腐蚀性,普通合金腐蚀严重,根本无法应用.可见,如何提高材料的抗熔锌的腐蚀性并具有一定的机械性能,对镀锌制品的质量、提高生产效率、节能降耗都具有重大意义.表面渗是提高材料耐熔锌腐蚀性能方法之一.渗硼能够提高金属材料表面的硬度、耐磨性、耐热性和耐液锌腐蚀性能<sup>[1~7]</sup>,因此渗硼作为一种表面工程技术得到了广泛的关注.但是渗硼层最大缺点是渗硼层脆性大,特别是当渗层由FeB、Fe<sub>2</sub>B两相组成时,渗硼层组织易出现疏松、多孔,更容易出现裂纹,进而影响了其在工业中的使用寿命.针对以上渗硼层的缺点,本文采用稀土、硼共渗的方法改善渗层的脆性和渗层质量,使材料的抗熔锌腐蚀寿命提高.

## 2 实验方法

将纯铁制成Φ10 mm×30 mm的圆柱试样,并对其进行含不同稀土量的渗硼.稀土元素以合金方式加入渗剂中,并选用适当的催化剂,以提高稀土合金的分解率.然后对样品进行性能测试:渗硼材料浸没于500℃锌液中进行静态耐熔锌腐蚀试验.为比较加稀土和不加稀土渗硼层性能差异,利用压痕法测试渗硼层的脆性,用扫描电镜(SEM)观察渗层的表面形貌,用离子探针(EPMA)测表面相对硼浓度的分布,探讨渗硼层抗熔锌腐蚀性能的影响因素.

## 3 结果与讨论

### 3.1 稀土元素对渗层耐熔锌腐蚀性影响

表1中给出了普通渗层(1<sup>#</sup>)和经不同含量稀土元素改性后渗层(2<sup>#</sup>~4<sup>#</sup>)的耐熔锌腐蚀性能.结果表明经稀土元素改性的渗硼层较普通渗硼层的耐熔锌腐蚀性有明显改进,耐蚀寿命由56d增至175d,耐蚀寿命提高了3倍多.试样的失效形式也由长条状的裂纹腐蚀变成孔蚀.不同稀土含量对渗层的耐蚀性有不同的影响,稀土含量在10mass%以下时,随稀土含量的增加,耐蚀寿命增加.但是如果含量过高,其耐蚀性反而降低,所以稀土元素应控制在10mass%以下.

试样失效分析表明,渗硼层在熔锌中具有较低的浸润性,隔断了Fe与Zn之间的反应,使材料具有一定的耐熔锌腐蚀性能.然而裂纹是Fe-B化合物层早期失效的主要方式.一旦裂纹扩展到基体,液体锌就会迅速将其熔蚀.减少裂纹的尺寸和数量、提高渗层的韧性、使裂纹难以扩展,是提高Fe-B化合物层耐熔锌腐蚀寿命的关键.为探讨加稀土的渗硼层耐熔锌腐蚀性能提高的原因,对渗硼层的表面形貌、硼含量、韧性以及断口进行了分析.

**Table 1** The corrosion resistivity of different Fe-B compounds in molten zinc

number code	rare earth content /mass%	thickness of the boronizing layer /10 <sup>-6</sup> m	corrosion rate /d	failure feature
1	0	455	56	crack
2	4	463	140	pitting corrosion
3	10	460	175	pitting corrosion
4	20	445	51	pitting corrosion

定稿日期:2005-09-20

基金项目:铁基耐液锌腐蚀材料的制备及其在热镀锌工业扩大应用(503630)

作者简介:马瑞娜,女,1977年生,汉族,硕士,研究方向为金属材料的腐蚀与防护

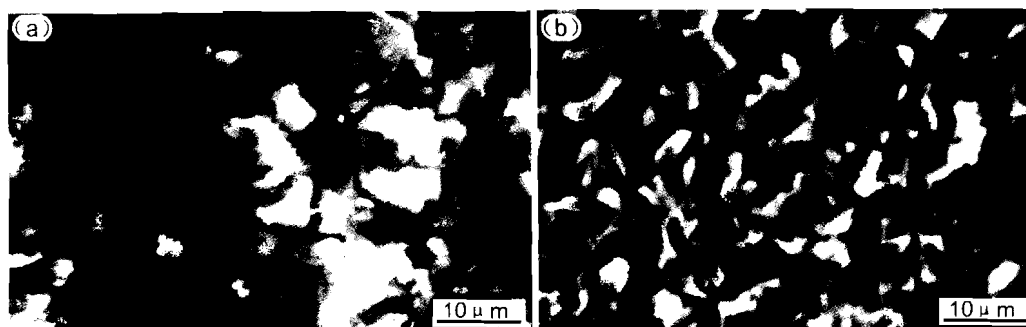


Fig. 1 Effect of rare - earth element on microstructure of Fe - B compound layer (a) 1# sample, (b) 2# sample

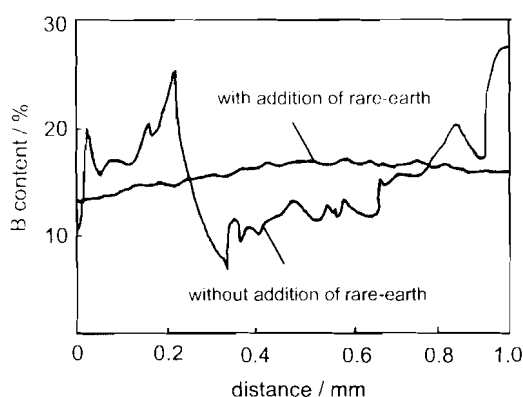


Fig. 2 Boron concentration on the Fe - B compound layer obtained by EPMA

### 3.2 渗硼层的表面形貌

渗硼层表面形貌可间接反应渗硼组织的致密性、均匀性,并判断渗层质量的好坏.扫描照片表明,无稀土元素的渗层表面的硼化物颗粒粗大,而且有许多微观裂纹(图 1a),这将明显降低渗层的使用性能,而含稀土元素的渗硼层表面的硼化物颗粒细小(图 1b),这与稀土元素活性有关.

稀土元素能提高 B 原子的活性并增加 B 原子在钢表面的吸附能力,导致硼化物形核率增加,从而细化了组织.

### 3.3 渗硼层表面含硼量变化

渗硼层外表面直接与锌液接触,其性能好坏将直接影响渗硼层的耐蚀性能.为了研究稀土元素对表面硼浓度变化的影响,利用离子探针针对渗硼层表面进行硼浓度线扫描(图 2).可见,含有稀土元素的渗硼层表面硼浓度分布均匀,而不含稀土元素的渗硼层表面硼浓度分布不均,变化较大.

稀土原子对其周围原子有较强的吸引能力,且有突出的化学活性,较易吸附于钢的表面形成许多活性中心<sup>[8,9]</sup>,与吸附能力较弱的活性硼原子相比,稀土原子在钢的表面有更普遍、更均匀的吸附;促使

稀土原子周围的硼原子均匀性提高.

### 3.4 渗硼层脆性的改善

对 1# 和 3# 进行显微硬度测试(图 3),含稀土的渗硼层显微压痕完整、轮廓清晰,不含稀土的渗硼层压痕周边不平整.可见稀土的渗入提高了渗层的韧性,降低了渗层的脆性.由于 FeB 晶胞中原子空间键络的分布不均匀,渗层受外力作用时最弱键先于其它各键断裂,从而产生脆性.稀土可以改变 FeB 的价电子结构,使原来晶界电子稀薄区得到电子增补,明显改善 FeB 空间键络的不均匀性,强化渗硼层柱状晶方向的 B - B 键,提高垂直生长织构方向上抗剪切强度,抑制裂纹的产生.降低脆性断裂的倾向,降低了渗硼层的本质脆性.稀土元素在化学热处理中有提高渗速、改善组织和提高渗层性能的作用.对渗硼有催化作用<sup>[10,11]</sup>.此外,稀土元素的存在有吸收裂纹扩展能、阻挡裂纹扩展的作用<sup>[12]</sup>.

图 4 是以纯铁为基的渗层断口形貌的扫描电镜照片.由两组照片可明显看出无稀土元素的断口为脆性的解理断裂,且有裂纹产生,裂纹沿特定的结晶学平面扩展而导致穿晶断裂(图 4a).而有稀土元素的断口则为韧性的韧窝断裂.说明加稀土后韧性大幅度提高(图 4a).

从以上的分析可知,渗层中的 FeB 与 Fe<sub>2</sub>B 化合物在锌液中具有较低的浸润性,与液锌几乎不发生反应,不形成固溶体,隔断了 Fe 与 Zn 之间的反应,使材料具有一定的耐液锌腐蚀性能.这类材料的最终失效形式为局部的孔洞(称孔蚀)或裂纹(称裂纹腐蚀).

液体锌的渗透能力很强,微小的缺陷都会成为裂纹扩展源.不加稀土的渗硼层致密性、均匀性差,存在很多缺陷,即存在熔锌渗入基体的腐蚀通道.表面的低含硼区或微观裂纹容易成为裂纹扩展源,液锌容易沿着这些缺陷渗透,分散于渗层的微孔隙中,发生聚积,在熔锌的侵蚀下,渗层的性能下降,内部



Fig.3 Micro-indentation on Fe-B compound layer (a)1# sample, (b)3# sample

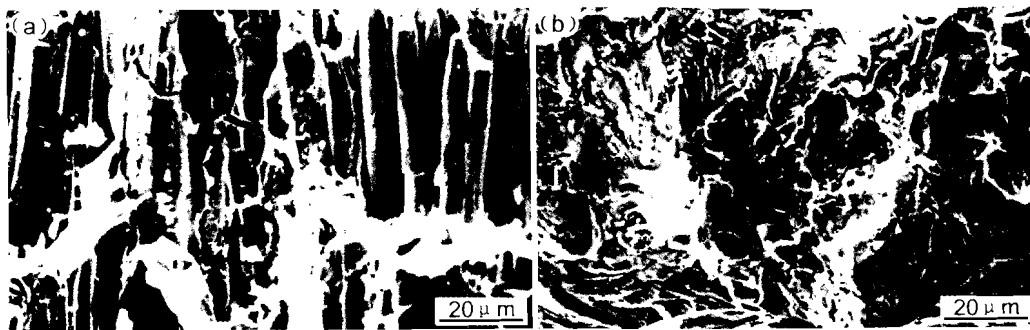


Fig.4 SEM of fracture of Fe-B compound layer (a)1# sample, (b)3# sample

的传输通道将逐渐被打开和扩展,形成裂纹腐蚀,特别是渗层中的局部缺陷和薄弱隐患处下面的金属基体将最先遭受到熔锌的腐蚀,使材料失效.而加入稀土后渗层致密,成份均匀,缺陷少,裂纹形核时间推延,不易形成锌蚀通道,致使其耐腐蚀性能好;另外,不含稀土的渗硼层具有明显的脆性,渗层易产生剥落,耐腐蚀寿命必将很短.而含稀土元素的渗硼层组织韧性好,裂纹形成时的阻力增大,抗裂纹强度提高.一旦裂纹源形成,也不易扩展成宏观裂纹或剥落,而以孔蚀的形式出现,表现出良好的耐液锌腐蚀性能,耐液锌腐蚀寿命是无稀土元素渗层组织寿命的3倍多.

#### 4 结论

(1)含有稀土元素的渗硼层的抗熔锌腐蚀寿命是无稀土元素渗层组织寿命的3倍多.

(2)加稀土后可以改善渗硼层的性能,可使渗层组织细小、成分均匀、脆性下降、韧性提高,使失效形式由开裂变为孔蚀,大幅度提高抗熔锌腐蚀性能.

#### 参考文献:

- [1] Wang G X, Han W X. Study on corrosion strength of boronizing layer against melt zinc[J]. J. Hebei University of Technology, 2001, 30(5):79-83  
(王桂新,韩文祥.渗硼层耐熔液腐蚀性的研究[J].河北工业大学学报,2001,30(5):79-83)
- [2] Cao X M, Wen M. Materials that have good resistance to molten zinc and immersion heating technology in hot-dip galvanizing[J]. China Mechanical Engineering, 2002, 13(19):1642-1645  
(曹晓明,温鸣.耐熔锌腐蚀材料及热镀锌内加热技术[J].中国机械工程,2002,13(19):1642-1645)
- [3] Tsipas D N, Triantafyllidis G K. Degradation behaviour of boronized carbon and high alloy steels in molten aluminum and zinc[J]. Materials Letters, 1998, 37(3):128-131
- [4] Gu Z G, Liu Z F, Bai H, et al. Corrosion resistance of boronized low carbon steel in zinc liquid for heat soak coating[J]. Heat Treatment of Metal, 1998, (4):12-14  
(谷志刚,刘竹风,白虹等.渗硼低碳钢在热镀锌液中的耐蚀性[J].金属热处理,1998,(4):12-14)
- [5] Gerd B. A study on morphology of boronized specimen[J]. Cryst Res. Technol., 1985, 20(8):1085-1090

- [ 6 ] Xia Y Q, Liu W M, Yu L G. Investigation on the tribological properties of boron and lanthanum permeated mild steel[J]. *Materials Science and Engineering*, 2003, 354(1-2): 17-23
- [ 7 ] Liu R Y, Wang X. Effect of borate coating on corrosion resistance of pure nickel in molten LiCl - Li<sub>2</sub>O[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2004, 14(1): 143-147
- [ 8 ] Liu C L, Wang L F. Co-cementation of rare-boron and the performance of the layer[J]. *Heat Treatment of Metal*, 1989, 32(8): 21-23  
(刘长禄, 王丽凤. 硼稀土粉末共渗及渗层的性能[J]. *金属热处理*, 1989, 32(8): 21-23
- [ 9 ] Tao X K, Dong K X, Peng R S, et al. Study on co-permeation of solid rare-earth element, boron and vanadium[J]. *J. Chin. Rare Earth Soc.*, 2001, 19(2): 178-181  
(陶小克, 董桂霞, 彭日升等. 固体法稀土硼钒共渗的研究[J]. *中国稀土学报*, 2001, 19(2): 178-181)
- [ 10 ] Shen S W, Song Y P, Feng C M. Effect of the rare earth on micro-hardness and wear-resisting property of the layer[J]. *Shan Dong Farm*, 2002, (5): 13-15  
(沈思雯, 宋月鹏, 冯承明. 稀土元素对渗硼层显微硬度、耐磨性能的影响[J]. *山东农机*, 2002, (5): 13-15
- [ 11 ] Song Y S, Xu B, Hua L, et al. Effect on boride beittlement of the chrome and rare-earth elements[J]. *Physical and Chemical inspection*, 2000, 36(5): 203-206  
(宋月鹏, 许斌, 华磊等. Cr 及 RE 元素对硼化物层脆性的影响[J]. *理化检验(物理分册)*, 2000, 36(5): 203-206)
- [ 12 ] Ai Y L, Wang W L, Cheng Y G, et al. Microstructure and properties of RE-boronized layers of steel 45[J]. *Heat Treatment of Metals*, 2004, 29(2): 34-36  
(艾云龙, 王伟兰, 程玉柱等. 45 钢高、低温硼稀土粉末共渗层组织与性能分析[J]. *金属热处理*, 2004, 29(2): 34-36)

## IMPROVEMENT OF CORROSION RESISTANCE OF BORONIZING LAYER IN MOLTEN ZINC BY ADDITION OF RARE - EARTH ELEMENT

MA Ruina, CAO Xiaoming, WEN Ming

(*School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130*)

**Abstract:** The layer of Fe - B compounds obtaining through boronizing method has very good corrosion resistance. But in boride coatings many physical defects exist, which limits the protective life of the coatings. In order to improve the corrosion resistance of the boride layer, this paper, which directs towards the problem of corrosion in molten zinc urgently to be desiderated in galvanizing industry currently, studies the effect of the rare - earth element on the corrosion resistance of boroning layer in molten zinc. The boride coatings were investigated in molten zinc at 500°C. Results indicates the anti - corrosion ability of the co - cementation layer is 3 times more than that layer without rare - earth element, the reason is as follows: On one hand, the co - cementation can improve the homogeneous distribution of alloying elements and the surface condition of the layer and reduce the surface defect, as a consequence, the time of the crack nucleation was put off, it is difficult to form the pass of the zinc liquid. On the other hand, addition of rare - earth element can improve the toughness of boride coating, raise resistance of crack and make further improvement on its service life of corrosion resistance in molten zinc.

**Key words:** molten zinc corrosion, boronizing, Fe - B compound, corrosion resistivity