热浸镀过程上浮熔渣形核期原子团簇研究*

张长桥① 魏云鹤① 秦敬玉② 刘成卜①**

(山东大学①化学与化工学院, 济南 250100; ②材料液态结构及其遗传性教育部重点实验室, 济南 250061)

摘要 利用θ-θX 射线衍射研究了 Al_3Fe 熔体结构, 结果显示熔体中 Al 和 Fe 原子之间存在较强的相互作用, 存在着类似化合物结构的原子团簇. 这说明当 Zn-55Al 热浸镀熔体中 Fe 含量积累到一定程度, 在熔体中优先形成类似 Al_3Fe 的原子团簇, 进而形成熔渣. 在 Al 的有效硬球直径减小而 Fe 的增大情况下, 利用 Percus-Yevick 硬球模型可以较好地拟合结构因子实验曲线的第一峰, 从而给出了 1550℃ Al_3Fe 的密度为 3.65 g/cm^3, 它小于实际热浸镀 Zn-55Al 熔体的密度 3.7 g/cm^3, 可较好地解释"熔渣"上浮的现象.

关键词 热浸镀 熔渣 **Al_3Fe** 合金 熔体结构

1 引言

在钢基表面热浸镀耐蚀金属镀层是目前钢铁防大气环境腐蚀的主要方法. 随着大气环境的变化, 传统的钢基表面热浸镀纯锌镀层已不能很好的满足实际需要, 采用何种耐蚀金属镀层代替传统的纯锌镀层是腐蚀界研究的热点问题之一. 近 30 年来人们开展了Al-Zn-Mg, Zn-Sn-Mg, Al-Ni, Zn-Ni, Al-RE等系列研究[1~3], 但只有Zn-Al系列投入了工业化生产, 由于其耐蚀性能比传统纯锌镀层提高三倍以上, 并具有良好的抗高温氧化性, 据 2001 年不完全统计, 全世界已达 2000 万吨的生产水平(包括带材).

在热镀Zn-55Al(wt%)合金镀层生产过程中, 随着生产量的累积, 由钢基表面溶于池内的Fe的浓度越来越高. Fe含量较低时, 部分铁与锌反应产生"锌铁渣", 由于其比重比Zn-55Al熔体大而沉入底部, 但是随着铁含量进一步增加, 含量达一定水平后, 则出现大量"上浮"的熔渣, 工业过程的观察还表明熔渣形成过程主要由Fe含量所控制. 有人认为上浮熔渣是Al_5Fe_2[4], 最近的研究认为它是Al_3Fe[5]. 我们对上浮熔渣的分析表明它由Al_3Fe和极少量的Zn组成. 上浮熔渣的出现直接影响到镀层表面质量和耐蚀性能. 为了解Zn-55Al热浸镀过程中上浮熔渣形成机制, 控制熔体质量, 进而提高镀层质量, 有必要研究熔池熔体中上浮熔渣形核期原子团簇的结构与密度.

Fe溶解在Zn-55Al熔体中, 实际上形成了原子百分比大约为 $Al_3Zn_{1-x}Fe_x$ 合金熔体. 研究 $Al_3Zn_{1-x}Fe_x$ 三元合金熔体结构无论在实验上还是在理论上都是

2003-05-26 收稿, 2004-05-31 收修改稿
* 国家自然科学基金重点资助项目(批准号: 20133020)
** 联系人, E-mail: cbliu@sdu.edu.cn

很困难的, 对于二元合金 Al_3Fe 熔体的研究就简单得多. 从已经存在的对上浮熔渣研究结果推测, 上浮熔渣形成初期, 必然是熔体中首先出现了成分大致为 Al_3Fe 的 Al-Fe 原子偏聚的微观区域, 原子团簇的结构决定着它是否能够长大形成熔渣, 它的局域密度则决定着是否能够上浮. 基于这些考虑, 本文以 Al_3Fe 熔体为对象, 研究其密度和结构, 可以较好地提供上浮熔渣形核期原子团簇信息.

X射线衍射仪是用来研究液态金属结构的有效手段, 但是熔体密度的实验测量很困难, 使用Percus-Yevick硬球模型(简称P-Y模型)是一种获得熔体密度的可行方法. P-Y模型将原子间相互作用势能简化成硬球势能, 忽略原子之间的吸引力, 对于液态二元合金可以得到结构因子的解析解[6]. P-Y模型对于原子的堆积分数也很敏感, 因此方便地给出有关熔体结构和密度等主要特征, 在材料和化工等研究领域仍然是一种有用的工具[7].

2 实验结果

X射线衍射实验是在1550℃进行的. 样品所使用的纯铁由 99.8%纯铁经过区域熔炼进一步提高纯度, 然后与 99.999%的纯铝按比例放入Al_2O_3 坩锅, 在光谱纯H_2 保护下于 1650℃熔炼, 保温 1 h后将温度降到1550℃, 再保温 30 min, 然后开始X射线衍射实验. 衍射强度在经过吸收、极化以及非相干散射等校正程序后, 得到合金总结构因子$S_{AL}(Q)$[8,9]. $S_{AL}(Q)$与偏结构因子$S_{\alpha\beta}(Q)$的关系可以通过(1)式表示:

$$S_{AL}(Q)=\sum_{\alpha}\sum_{\beta}(c_\alpha c_\beta)^{1/2}\frac{f_\alpha(Q)f_\beta(Q)}{\langle f^2(Q)\rangle}S_{\alpha\beta}(Q), \quad (1)$$

在(1)式中, 下标AL表示Ashcroft-Langreth结构因子; α, β都可以取 1 和 2, 1 和 2 分别代表Fe和Al原子类. $S_{\alpha\beta}(Q)$是偏结构因子, Q为衍射矢量的模, c_α和c_β分别表示合金熔体中各组元成分, $f_\alpha(Q)$和$f_\beta(Q)$分别表示各组元对X射线的散射因子[8], 并且 $\langle f^2(Q)\rangle = c_1f_1^2(Q)+c_2f_2^2(Q)$. 在P-Y硬球模拟的程序中, 使用了(1)式.

总结构因子与对相关函数 $g(r)$近似地通过(2)式联系起来,

$$g(r)=1+\frac{c_1f_1^2(0)+c_2f_2^2(0)}{2\pi^2r\rho_0(c_1f_1(0)+c_2f_2(0))^2}\cdot\int_0^\infty[S_{AL}(Q)-1]Q\sin(Qr)\mathrm{d}Q. \quad (2)$$

实验结构因子及其对相关函数分别如图 1 和 2 所示.

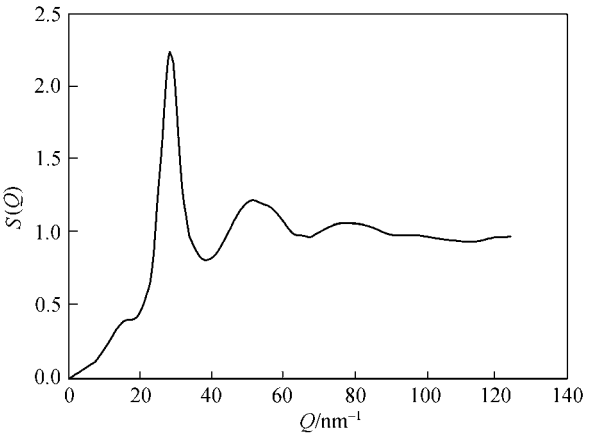

图 1 1550℃合金 Al_3Fe 熔体的实验结构因子

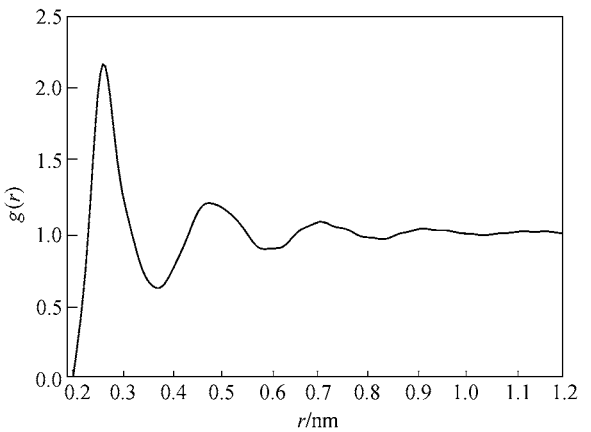

图 2 1550℃合金 Al_3Fe 熔体的实验对相关函数

为了便于观察和在硬球模型模拟中对比, 在表 1 中列出了实验结构因子及其对应相关函数的主要参数. Q_1, $S(Q_1)$ 分别是结构因子第一峰位置和高度, Q_p 是结构因子第一峰前面小峰即预峰的位置. r_1 是合金熔体中原子之间的平均距离, $N_{\min}$ 是配位数, 计算公式为

$$N_{\min}=\int_{r_0}^{r_{\min}}4\pi\rho_0 r^2 g(r)\mathrm{d}r, \tag{3}$$

其中，r_0 和 $r_{\min}$ 分别是被积函数第一峰左边与横轴交点以及右边的第一个极小点的坐标.

表 1　X 射线实验所给出的结构参数

Q_1 /nm^{-1}	$S(Q_1)$	r_1 /nm	$N_{\min}$	Q_p /nm^{-1}
28.5	2.235	0.267	10.7	16.2

图 1 所示结构因子实验曲线的一个特征是，在Q_p为 16.2 nm^{-1} 处存在预峰. 一般认为预峰是熔体中存在与金属间化合物结构类似的原子团簇或中程序(medium-range order)的标志[10]，因此可以认为Al_3Fe熔体中存在类似金属间化合物Al_3Fe的原子团簇，而不是Al-Fe原子的随机分布.

合金熔体的配位数为 10.7，明显小于纯 Al 或纯 Fe 的配位数 12.0 左右，这与金属间化合物 Al_3Fe 的晶体结构特点相似. 在过热度不大情况下，配位数减小说明原子之间存在较强相互作用.

基于上述分析，可以认为在 Zn-55Al 热浸镀熔体中，当 Fe 含量积累到一定程度，由于 Al 与 Fe 原子之间存在较强相互作用，Fe 与 Al 原子优先结合，在熔体中形成类似金属间化合物 Al_3Fe 的原子团簇，随着 Fe 含量增加团簇长大而形成熔渣. 为了揭示熔渣上浮原因，以下通过硬球模型研究团簇的密度.

3　Percus-Yevick 硬球模型模拟

常规的二元合金液体结构P-Y硬球模型[6]模拟，是在两种元素的硬球直径σ_1和σ_2和总的平均原子数密度n这三个参数已知情况下，求出合金的结构因子. 硬球的堆积分数则由上述三个参数通过(4)式决定，

$$\eta=\frac{\pi}{6}n(c_1\sigma_1^3+c_2\sigma_2^3), \tag{4}$$

其中，$n=n_1+n_2$，n_1和n_2分别为较小和较大球的平均原子数密度，c_1和c_2是合金中两种原子的成分. σ_i与由X射线衍射实验所得到各元素原子平均直径r_i存在以下经验关系[9]:

$$\sigma_i=\frac{r_i}{1.145}, \tag{5}$$

这里下标i 表示Al或Fe原子，r_{Fe}= 0.257 nm和 r_{Al} = 0.286 nm分别是液态纯Fe和纯Al的平均原子直径[9].

合金的原子数密度 n 可以由质量密度转化得到，但是，有关合金熔体质量密度的实验数据普遍缺乏. 本文根据文献[11]的方法，通过纯元素在 1550℃的密度相加的方法估计的合金质量密度为 3.85 g/cm^3，转化为原子数密度为 6.78×10/nm^3. 表 2 汇集了常规 P-Y 模型模拟所依据参数.

表 2　纯 Al 和纯 Fe 的有效硬球参数

σ_1 /nm	σ_2 /nm	$n\times10^3$/nm^3	c_1	c_2
0.2245	0.2498	6.78×10^{-2}	0.25	0.75

将表 2 数据代入(4)式得到η = 0.5154，比文献[6]所建议的η = 0.45 偏大. 将表 2 数据输入到根据文献[8]提供资料所编制的程序中，模拟结果与实验结果对比见图 3.

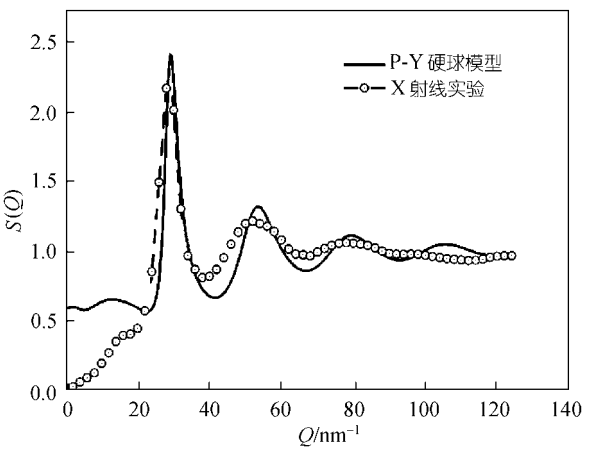

图 3　按照表 2 硬球参数所得的模拟结果

由图 3 看出，自 20 nm^{-1} 之后尤其是结构因子第一峰处，P-Y 结构因子与实验曲线相比差别明显，主要体现在 P-Y 结构因子第一峰位置右移，高度增加. 为了更好地拟合实验结构因子，必须在表 2 参数基础上调整三个参数σ_1和σ_2和总的平均原子数密度 n. 根据图 3 的试探，三个参数的调整方向是增大σ_1 或σ_2，同时减小堆积分数η，由(4)式可知就是减小密度 n.

经过大量的尝试，发现只有表 3 所示两组参数得到的模拟结构因子与实验曲线第一峰在高度和位置方面较吻合，如图 4 和 5 所示.

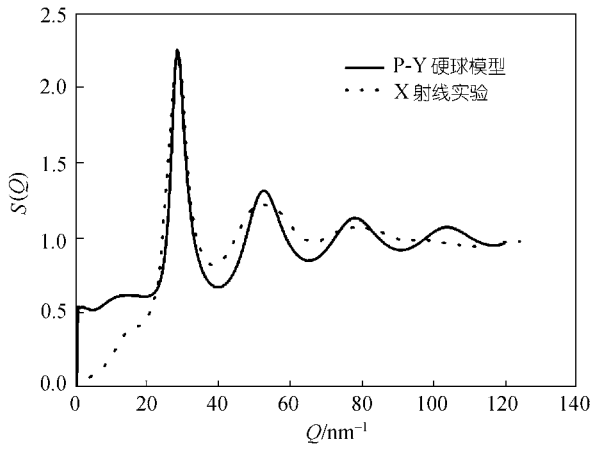

图 4 密度为 3.65 g/cm^3, Fe 与 Al 的有效硬球直径为 0.240 和 0.246 nm 时的模拟结果

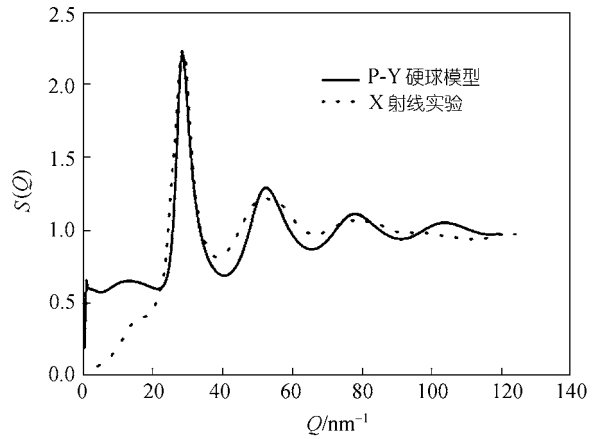

图 5 密度为 3.56 g/cm^3, Fe 与 Al 的有效硬球直径为 0.230 和 0.253 nm 时的模拟结果

表 3 优选得到的模型参数

序号	密度/g • cm^3	σ_1/nm	σ_2/nm	η
No.1	3.65	0.240	0.246	0.492
No.2	3.56	0.230	0.253	0.499

下面分析表 3 的两组参数哪一种是物理上所允许的. 在合金熔体中, Al和Fe原子之间存在较强相互作用不仅为本文的X射线衍射试验所证实, 也得到了量子力学研究的支持[12], 表现在相图上就是存在多个高熔点的金属间化合物. 尽管在Al和Fe原子之间是否存在电子转移尚无定论, 但是, Al和Fe原子的电子组态分别为 $3s^23p^1$ 和 $3d^64s^2$, Al原子外层电子可能被Fe原子吸引过去, 进入Fe原子的d轨道, 形成类似金属间化合物Al_3Fe的原子团簇, 结果是Fe原子直径增大而Al原子直径减小.

基于这种考虑, 表 3 中第一组参数为σ_2 = 0.246 nm, 小于表 2 给出的 0.2498 nm, 而σ_1 = 0.240 nm 大于表 2 给出的 0.2245 nm, 结果是 Al 原子直径减小而 Fe 原子直径增大. 这种情况从物理上来说是可能实现的.

表 3 中的第二组参数σ_2 = 0.253 nm, 大于表 2 给出的 0.2498 nm, 而σ_1 = 0.230 nm 也大于表 2 给出的 0.2245 nm, 结果是 Al 和 Fe 原子直径在合金中都比在纯元素中增大. 这种情况从物理上来说是不存在的.

值得指出的是, 在图 3~5 中 P-Y 总结构因子上, 于 Q=13.7 nm^{-1} 处存在一个峰, 但是它不是真实物理现象, 因为 P-Y 的三个偏结构因子在该位置都没有出现峰, 如图 6 所示, 对此本文不进行深入探讨.

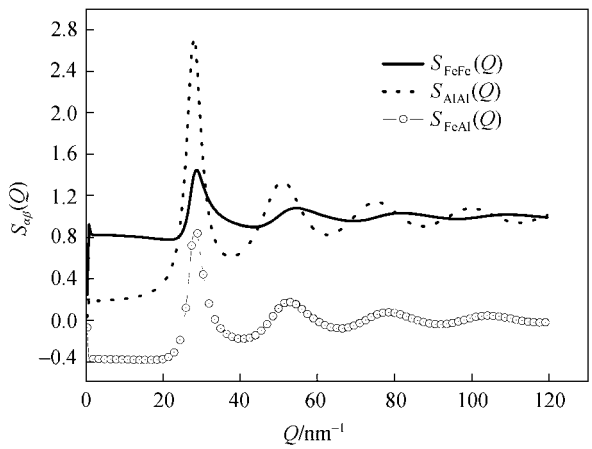

图 6 与图 4 中 P-Y 模型结构因子对应的偏结构因子

结构因子第一峰反映的主要是合金熔体中原子无规堆积特征, 因此拟合实验结构因子第一峰, 得到的合金密度比较接近实际数值. 由图 4 可以看出, 利用表 3 第一组参数得到的 P-Y 模拟曲线第一峰与实验曲线第一峰很好地吻合, 因此拟合所得到的密度可以认为是合金真实密度的较好估计值. 由表 1 的 X 射线衍射实验数据, 按照文献[13]提供的方法所估计的

合金在 1550℃的密度为 3.32 g/cm^3, 利用文献[11]提供的数据得到的密度估计值为 3.85 g/cm^3, 而由表 3 第一组参数所得密度为 3.65 g/cm^3, 处于两者之间. 实际热浸镀 Zn-55Al 熔体的密度为 3.7 g/cm^3, 大于熔体中 Al_3Fe 团簇的密度 3.65 g/cm^3. 这可较好地解释“熔渣”上浮现象.

4　结论

X 射线实验表明, 由于 Fe 和 Al 原子之间存在较强相互作用, Al_3Fe 熔体中形成类似金属间化合物 Al_3Fe 的原子团簇, 而不是两种原子的随机分布. 在 Zn-55Al 热浸镀熔体中, 这种原子团簇优先形成, 随着 Fe 含量的积累逐渐长大, 最后形成熔渣而析出.

通过 P-Y 硬球模型模拟实验结构因子曲线的第一峰, 得到熔体中 Al_3Fe 团簇的密度为 3.65 g/cm^3, 小于 Zn-55Al 熔体密度, 较好地从理论上解释了热浸镀过程中“熔渣”(Al_3Fe)的上浮现象.

参　考　文　献

1 Horstmann D. Formation and growth of iron-zinc alloy layers. In: Proceedings of 14th International Hot Dip Galvanization Conference. London: Zinc Development Association, 1986, 6~7

2 Mackowiak J, Short N R. Metallurgy of galvanized coatings. Int Met Reviews, 1979,1:237~263

3 Kato C, Koumura H, Mochizuki K, et al. In: Galvatech '95 Conference Proceedings. Chicago IL: Iron and Steel Society, 1995, 801~804

4 Marder A R. Metallurgy of zinc-coated steel. Prog Mater Sci, 2000, 45:191~271 [DOI]

5 Shawki S, Hamid Z A. Effect of aluminium content on the coating structure and dross formation in the hot-dip galvanizing process. Surf Interface Anal, 2003, 35(12): 943~947 [DOI]

6 Ashcroft N W, Langreth D C. Structure of Binary Liquid Mixtures. Phys Rev, 1967, 156(3): 685~692

7 张秉坚, 侯虞钧. 从硬球微扰理论推导马丁-侯状态方程. 物理化学学报, 1995, 11(10): 881~885

8 Waseda Y. The structure of Non-crystalline Materials. New York: McGRAW-GILL, 1980. 248~249

9 黄胜涛, 等著. 非晶态材料的结构和结构分析. 第一章. 北京: 科学出版社, 1987. 1~61

10 Elliott S R. Medium-range structural order in covalent amorphous solids. Nature, 1991, 354: 445~452 [DOI]

11 Iida T, Guthrie R I L. The Physical Properties of Liquid Metals.Oxford: Clarendon Press, 1993. 20~45

12 Das G P, Rao B K, Jena P, et al. Electronic structure of substoichiometric Fe-Al intermetallics. Phys Rev B, 2002, 66(18): 4203~4215

13 秦敬玉, 边秀房, 王为民, 等. Al 和 Sn 液态结构的温度变化特性. 物理学报, 1998, 47(3): 438~444