

稀土元素 La 对金属表面粉末渗锌层组织结构和性能的影响

辛江萍, 胡水平, 张思远, 张业飞, 陈俊

(北京科技大学 工程技术研究院, 北京 100083)

摘要: 金属结构件表面经粉末渗锌后具有良好的耐腐蚀性能, 渗锌层与基体的结合强度高, 但渗层结构及质量有待进一步提高。本研究在金属结构件表面渗锌处理的渗锌剂中加入不同掺杂量的稀土元素 La (0%, 1.3%, 2.7%, 4.0%, 5.3%, 质量分数), 采用 SEM 观察表面形貌、XRD 测定物相以及占比情况、激光共聚焦扫描显微镜 (CLSM) 生成超高分辨率的 3D 表面形貌图像以评估表面粗糙度特性、纳米压痕 (Nano Indenter G200) 研究渗层的硬度评估其机械性能。结果表明, 渗锌剂中添加 4.0% 稀土元素 La 可以更好地改善渗层的微观结构, 增加渗层中柱状致密的 δ 相使渗层组织细化且致密, 减少凹坑裂纹等缺陷的产生, 提高渗层的均匀性。渗层在厚度方向上硬度有所提高, 并且硬度分布更加均匀。通过测量材料开路电位 (OCP)、极化曲线 (Tafel) 和电化学阻抗谱 (EIS) 表明添加 4.0% 的 La 元素形成的渗层耐腐蚀性能更好。

关键词: 金属结构件; 粉末渗锌; 稀土元素; 耐腐蚀性能

中图分类号: TG174.445

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)05-1887-09

金属结构件由于长期暴露于酸性等恶劣环境中会发生化学或电化学腐蚀, 影响金属结构件力学性能和使用寿命。粉末渗锌通过化学沉积和原子的热扩散在基体表面形成合金层对基体起到一定的保护作用^[1]。提高粉末渗锌层质量是决定产品性能的重要因素。前人对于渗锌工艺从不同角度进行了研究, 合理的渗锌工艺是获得优质渗层的重要途径。高聪等^[1]分别研究了在不同保温温度下对渗层厚度的影响; Jiang 等^[2]测得不同保温时间对渗层耐腐蚀性能的影响。

除此之外, 高效渗锌剂也是提高渗层质量和效率的重要方法。孙才沅等^[3]在碳钢渗锌过程中加入 Al, 发现 Al 元素的添加能够有效改善钢材的抗高温氧化性、耐蚀性和耐磨性。而在热浸镀锌工艺中, 稀土作为一种表面活性元素可以有效改善渗层均匀性、厚度、耐蚀性能^[4]。刘丽^[5]研究了稀土 Y 对渗层耐蚀性的影响, 认为添加 2% 的稀土 Y 使 42CrMo 渗锌层的腐蚀速率由原先的 0.48 mm/a 降低为 0.31 mm/a。东晓林等^[6]将稀土 La 引入粉末渗锌中, 发现稀土的添加可促进 Zn、Fe 原子扩散提高渗层厚度。

稀土的添加可以改善渗层的质量, 但稀土元素对渗层的改性机理以及稀土元素的添加量对渗锌层性能的影响规律的研究还不够透彻, 需要进一步研究, 为开发高效渗锌剂奠定基础^[7]。本研究通过在渗锌剂中加入质量分别为 0%、1.3%、2.7%、4.0% 和 5.3% 的稀土 LaCl₃, 通过渗锌炉加热形成渗层, 对比研究 La 元素的添加对

渗层微观结构和性能的影响规律。

1 实验

每组选用质量为 100 kg, 材质为 40Cr 的内六角螺钉, 进行渗锌处理, 渗锌前将工件加热到 380 °C 进行碳化除油, 随后将工件放入抛丸机中进行抛丸除锈。除油除锈结束后将工件和渗锌剂混合均匀装入渗锌炉采用机械能助渗法进行粉末渗锌^[7]。

粉末渗锌工艺如图 1 所示, 将渗锌剂、填充剂和样品按设定的比例混合均匀放入渗锌炉的腔体中, 加热温度到 400 °C 后保温 2 h。渗锌炉保持一定的转速, 转动有助于渗锌剂与样品的均匀接触, 可以加速渗层的形成, 减少渗锌时间, 提高效率。渗锌剂包括供锌剂锌粉、催化剂 NH₄Cl 和填充剂 Al₂O₃。本次实验在每组渗锌剂中分别加入 0, 30, 60, 90, 120 g 的 LaCl₃, 以研究 LaCl₃ 在渗锌过程中 La 元素对形成粉末渗锌合金层的影响, 实验设计的不同配比如表 1 所示。

在低真空的环境中, 使用配备有能量色散 X 射线光谱 (EDS) 检测器的扫描电子显微镜 (SEM), 并使用背散射探头拍摄渗层截面形貌并对其成分进行表征。使用激光共聚焦扫描显微镜 (CLSM) 观察渗层表面质量并且生成超高分辨率的 3D 表面形貌图像然后评估其表面粗糙度特性, 获得渗层的算术平均粗糙度 R_a 。

收稿日期: 2021-08-05

基金项目: 国家“十三五”重点研发计划项目 (2017YFB0304602)

作者简介: 辛江萍, 女, 1996 年生, 硕士, 北京科技大学工程技术研究院, 北京 100083, 电话: 010-62332598-6781, E-mail: xjp19960803@163.com

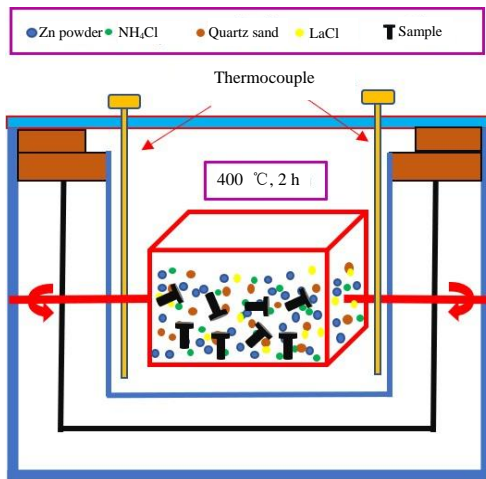


图 1 粉末渗锌工艺示意图

Fig.1 Schematic of powder sherardizing process

表 1 不同粉末渗锌剂成分

Table 1 Composition of powder sherardizing (g)

Powder zinc layer	LaCl ₃	Zn powder	NH ₄ Cl	Al ₂ O ₃
40Cr-0La	0	2000	50	100
40Cr-1.3La	30	2000	50	100
40Cr-2.7La	60	2000	50	100
40Cr-4.0La	90	2000	50	100
40Cr-5.3La	120	2000	50	100

XRD 使用 Cu K α ($\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$), 电压和电流分别为 40 kV、30 mA, 扫描步长为 0.02 $^\circ$; 通过 Topaz 软件分析数据, 对样品进行物相检索和定量分析。使用标准的三电极进行电化学测试, 其中 Pt 作为辅助电极, AgCl 电极作为参比电极, 粉末渗锌样品作为工作电极, 样品浸泡在质量分数为 5% 的 NaCl 溶液中。在任何测试之

前都要对开路电位(OCP)进行 1800 s 的检测, 以确定其在质量分数为 5%NaCl 溶液中随时间的稳定性。在相对于开路电位(OCP) -0.250 V 到+0.250 V 的外加电压范围内, 以 1 mV s $^{-1}$ 的扫描速率进行电势动态极化。振幅为 $\pm 10\ \text{mV}$ 在 100 kHz 至 0.01 Hz 的频率范围内对试样进行 EIS 测量^[8]。使用纳米压痕 (Nano Indenter G200) 研究渗层的硬度, 评估其机械性能。本研究中所有测量均在相似条件下重复 3 次以确保结果的可靠性。

2 结果与分析

2.1 微观组织特征

图 2 为粉末渗锌过程中添加不同量稀土元素 La 所形成渗层的表面形貌。从图中可见, 渗锌剂中加入稀土 La 元素后形成的渗锌层表面形貌质量存在差异。40Cr-0La 渗层表面存在连续性的大面积凹坑缺陷, 表面凹凸不平, 随着 La 元素量的增加, 渗层表面凹坑有所减少, 而且凹坑不再聚集性分布, 渗层表面的均匀性提高, 渗层质量有所改善。

图 3 为粉末渗锌过程中添加不同量稀土元素 La 所形成渗层的横截面微观形貌。从图 3 渗层的截面形貌可以看出渗层为单层的合金层, 不添加稀土元素 La 所形成渗层的截面形貌 (图 3a), 渗层局部不均匀、边缘不平整, 存在比较大的凹坑, 甚至存在贯穿性的裂纹, 而且裂纹比较明显。渗锌剂中添加不同含量稀土元素 La 后形成的合金层均匀性都有所提高, 渗层表面的凹坑减少并且减小, 裂纹也变细。从图 3 中也可以看出, 大多数裂纹起始于渗层表面并且主要发生在凹坑存在处, 在表面处裂纹开口比较大, 向渗层内部

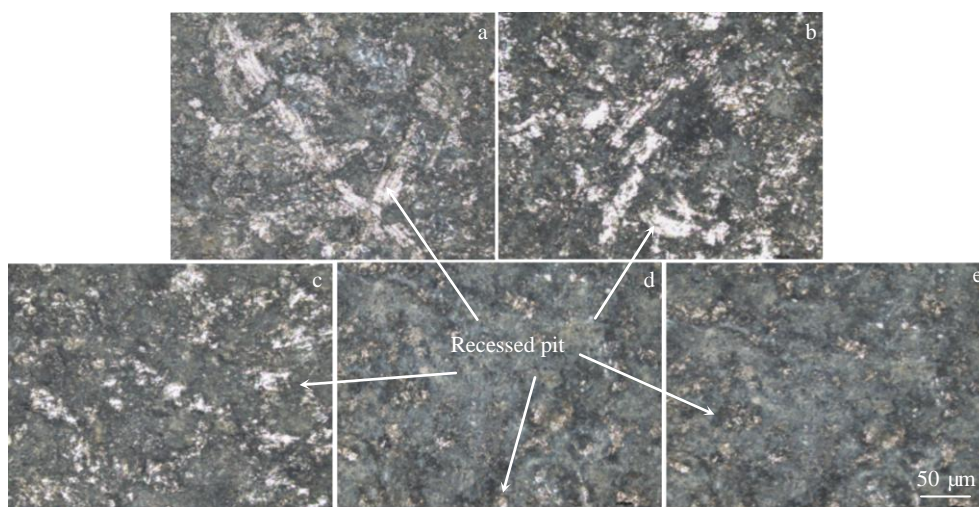


图 2 不同 La 含量形成渗层的表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of the powder zinc layer formed with different contents of La: (a) 40Cr-0La, (b) 40Cr-1.3La, (c) 40Cr-2.7La, (d) 40Cr-4.0La, and (e) 40Cr-5.3La

方向延伸时逐渐变细，因此裂纹基本是沿元素扩散方向延伸的。这是由于在渗层形成过程中会存在残余应力，当残余应力为拉应力时，并且拉应力大于渗层的断裂强度时就会出现一定的微裂纹，这些微裂纹会显著降低渗层的结合强度，对于加入稀土元素 La 形成的渗层会将渗层中的残余应力变为压应力，可以抑制微裂纹的产生和进一步扩展^[9]。因此稀土 La 在一定程度上可以改善渗锌层的表面缺陷，减少凹坑的产生，避免扩散时裂纹的产生与扩展，从而提高渗层的质量。从图 3 中可以发现 40Cr-4.0La 渗层的均匀性更好，存在的凹坑更少，扩散引起的裂纹更细。40Cr-5.3La 样品的渗层均匀性并没有比 40Cr-2.7La 和 40Cr-4.0La 更优，所以 La 元素的添加量与渗层质量并不是呈线性关

系。渗锌剂中的 La 元素含量 4.0% 时对形成的渗层质量改善更明显。因此一定量的稀土元素 La 可以明显改善渗层表面缺陷，提高均匀性。

图 4 为粉末渗锌过程中原子扩散示意图。在加热渗锌的过程中渗层的形成主要分 3 个步骤：(1) 通过加热以及 NH_4Cl 等助渗剂的化学反应来产生活性锌原子；(2) 活性锌原子接触并吸附在基体表面后，被基体吸收形成最初的合金层；(3) 原子间继续扩散，进而形成渗锌层。在渗层形成过程中 NH_4Cl 作为主要的活化剂，在加热的条件下，会分解产生 H_2 、 N_2 以及 HCl 气体，前两者形成还原气氛。 HCl 和渗锌剂中的锌粉和基体 Fe 分别发生取代反应产生大量的 Zn、Fe 原子，通过一系列反应达到增加活性锌原子的目的，

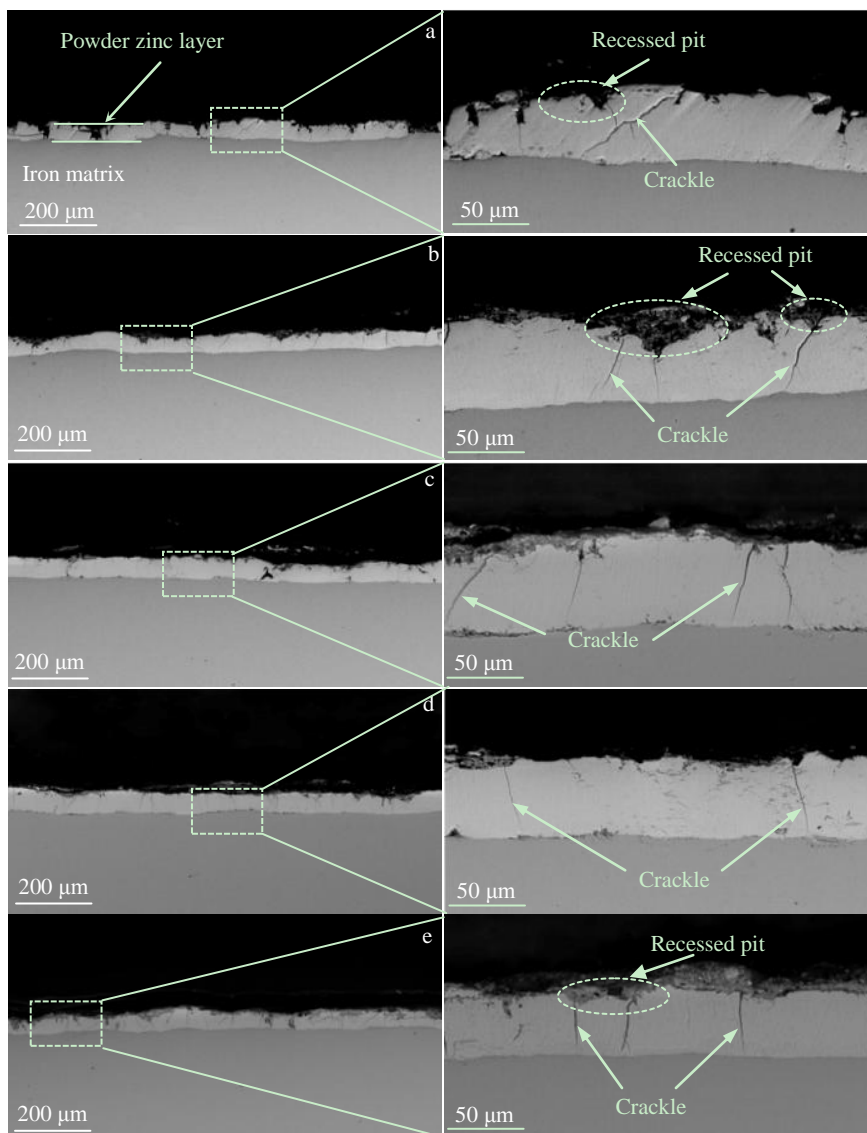


图 3 不同 La 含量形成渗层的截面 SEM 照片

Fig.3 SEM images of cross-section morphology of the powder zinc layer with different contents of La: (a) 40Cr-0La, (b) 40Cr-1.3La, (c) 40Cr-2.7La, (d) 40Cr-4.0La, and (e) 40Cr-5.3La

Zn 原子在基体表面吸附, 进一步锌铁原子相互扩散形成渗锌层^[10]。

为了研究渗层元素分布情况, 对 40Cr-4.0La 渗层截面进行了 EDS 线扫和面扫分析, 分析位置如图 5 所示。其中虚线箭头为线扫位置及方向, 虚线框为面扫范围, 1、2、3、4、5 位置为定量点扫位置, 相应结果列于表 2。图 5d 为 La 元素分布, 图 5e 是 Fe 元素的分布情况, 图 5f 为 Zn 元素的分布情况。

渗层厚度为 50~70 μm。渗层和基体界面之间存在明显的过渡区, 渗层的形成为锌铁原子的互扩散过程, Fe 元素从基体中向外扩散, Zn 元素从渗剂中向内扩散。从 EDS 线扫可以看出在渗层形成过程中, 达到稳定时 Zn 的扩散量要比铁扩散量多, 这是由于铁的原子半径 0.172 nm, 锌的原子半径 0.153 nm, 锌的原子半径更小一些, 更有利于扩散。渗层中检测到存在一定量的 La 元素, 主要富集在渗层表层, 一定量的 La 元素会扩散到渗层中。

研究表明稀土元素引入粉末渗锌的过程中时, 会首先吸附到锌铁合金晶粒的表面, 然后通过表面晶界、位错等晶体中的缺陷进入基体的表层, 使得基体表层产生大量的晶格畸变^[11], 由于畸变能的存在会使基体表层形成更多的缺陷作为锌铁原子扩散的快速通道, 随着锌铁原子的渗入, 基体表面的晶格畸变急剧增加, 原子处于较高的能量状态, 更加易于跃迁有助于扩散^[12]。

图 6a 为渗层 XRD 检测结果, 渗层中多为锌铁的金属间化合物, 主要为 ε 相 FeZn₁₃, δ 相 FeZn_{8.87} 和 Γ 相 Fe₁₁Zn₄₀、Fe₃Zn₁₀, 不同锌铁化合物的形成可能是由于渗层中 Fe/Zn 原子比不同造成的。在渗层形成过程中, 随着渗层厚度的增加, Zn 原子向渗层表面扩散

的难度增大。因此表面层中参与反应的 Zn 原子数量逐渐减少, 但渗锌剂中的活性 Zn 原子过多, 造成 Zn/Fe 原子比的差异。随着渗锌剂中 La 元素含量的增加, FeZn₁₃、Fe₃Zn₁₀ 相的峰强度连续下降, FeZn_{8.87} 相的峰强度不断增加(图 6a), 表明渗锌剂中加入稀土 La 后可以增加 FeZn_{8.87} 相的体积分数并且降低 FeZn₁₃、Fe₃Zn₁₀ 相的体积分数来形成相结构。进一步对渗层 XRD 检测出的相进行半定量分析, 计算出了各个相的占比以及不同含量 La 形成渗层相的变化情况如图 6b 和表 3 所示。从表 3 中可以看出, 渗锌剂中添加 La 元素后, 渗层中 Γ 相、δ 相、ε 相的占比会有变化, δ 相的占比呈先上升后下降的趋势(图 6b), 40Cr-4.0La 渗层的 δ 相占比达到最高 70.19%, 较渗锌剂不添加 La 元素形成的渗层提高了 10%。渗层组织中中部区域的 δ 相占到渗层的 60%~80%, δ 相呈柱状组织, 有利于渗层的原子扩散且组织致密。组织中 δ 相比比例的提高可能会对渗层的性能有所改善^[9]。

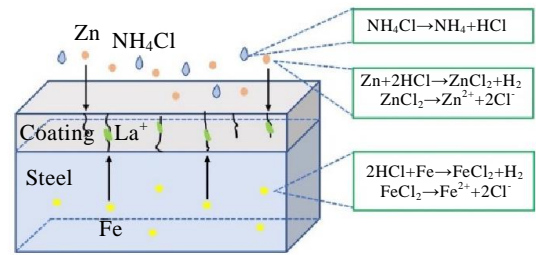


图 4 粉末渗锌原子扩散过程示意图

Fig.4 Schematic of atomic diffusion process in powder zincification

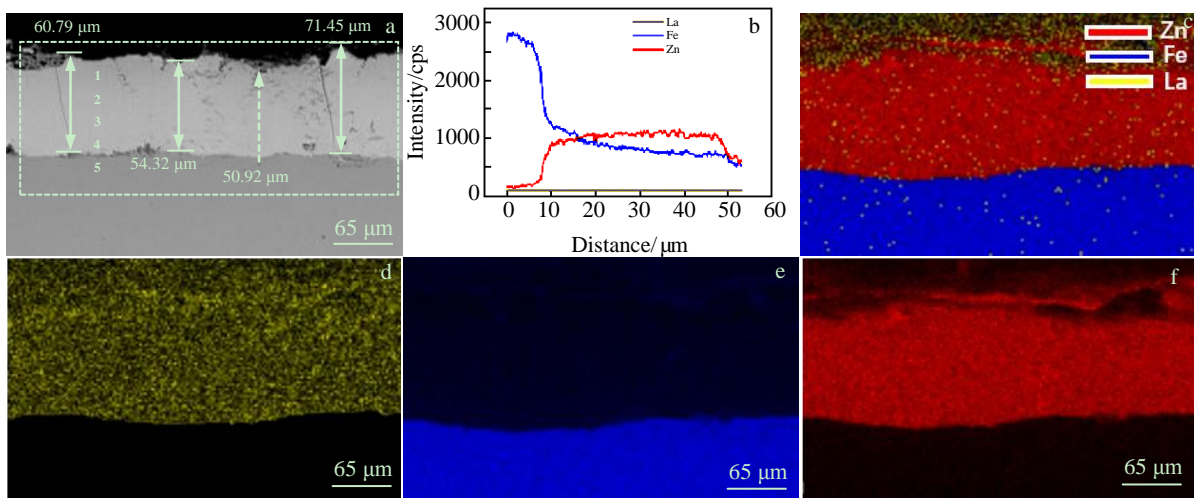


图 5 40Cr-4.0La 渗层及其元素分布

Fig.5 SEM image of 40Cr-4.0La layer (a), EDS element line scanning along dotted arrow marked in Fig.5a (b); element compound distribution (c), element La (d), Fe (e) and Zn (f) distributions of dotted box marked in Fig.5a

表 2 图 5a 中 40Cr-4.0La 渗锌层点扫位置 EDS 分析结果

Table 2 EDS results of the positions marked in Fig.5a For 40Cr-4.0La layer (at%)

Position	Fe	Zn	La	Cr
1	15.65	75.16	3.11	0.56
2	21.71	73.56	3.28	0.43
3	26.12	68.94	2.63	0.40
4	35.12	59.54	1.15	0.51
5	90.64	4.60	0.86	0.60

同时, 在渗层物相检测中未检测到 La 的合金相, 因此稀土元素 La 在原子扩散过程中不参与反应, La 元素在渗入过程起到一定的活化和催渗作用。粉末渗锌主要包括气相沉积的化学反应以及 Zn、Fe 原子的空位扩散两个过程。首先由于稀土元素具有很高的表面吸附活性使其很容易被表面吸附, 从而可以抑制沉积过程中晶粒的聚结, 阻碍了金属离子的进一步沉积, 延长了晶核的孕育时间, 抑制了晶粒生长, 从而使晶粒被稀土细化而提高渗层的均匀性^[13]。其次稀土元素由于化学驱动力而优先吸附在某些能量高的晶面上, 这是一个放热过程, 稀土元素的吸附会降低表面能量, 从而抑制某些晶面的生长, 抑制生长速率, 使晶粒生长更均匀, 提高渗层质量^[14], 从而有效改善材料表面渗层组织结构和性能。因此稀土元素在渗锌过程中不参与化学反应, 会首先沉积在表面, 再微量扩散到铁基体中, 但不会与锌铁形成合金相。

图 7 为不同 La 元素添加量所形成渗层 3D 表面形貌图像。从表面高度分布来看, 渗层厚度均在 50~70 μm ,

40Cr-0La 渗层表面高度分布不均匀, 与渗层表面不平整有关, 存在一定数量的凹坑, 而且单个凹坑面积比较大。相对于 40Cr-0La, 添加 La 元素所形成渗层的厚度集中在 60~70 μm , 并且 40Cr-2.7La 和 40Cr-4.0La 渗层厚度分布更均匀, 厚度达到 60~70 μm 区域所占比例也更大。从三维表面形貌也可以看出添加 La 元素后渗层表面凹坑数量和面积减少, 表面缺陷有所改善, 提高了渗层均匀性, 与渗层的微观结构分析结果相一致。

在不同渗层的 3D 表面形貌图像的基础上进行了渗层表面粗糙度 R_a 的测量, 不同渗层 R_a 平均值变化情况如图 8 所示, 渗锌剂中未加 La 元素的 40Cr-0La 渗层粗糙度达 4.866 μm , 与渗层表面不均匀、存在缺陷有关。加入稀土元素后渗层粗糙度均有降低, 其中 40Cr-2.7La 和 40Cr-4.0La 样品的渗层粗糙度明显降低, La 元素含量 4.0% 时 R_a 更低, 为 3.639 μm , 使表面粗糙度降低约 33.71%。这与图 2 所观察到的表面形貌相一致。

2.2 耐腐蚀性能

为了分析渗锌剂中加入不同含量的 La 对渗层耐腐蚀性能的影响, 进行了电化学性能测试。

表 4 列出了通过将 Tafel 区域外推至腐蚀电位而获得的电化学腐蚀测试结果^[15]。腐蚀电位 (E_{corr}) 代表的是试样在腐蚀液中进行腐蚀趋势的大小, 腐蚀电位越负, 被腐蚀的趋势越大, 腐蚀电流 (I_{corr}) 表示的是实际发生腐蚀的速率, 腐蚀电流越大, 腐蚀进行得越快^[16]。 b_a 、

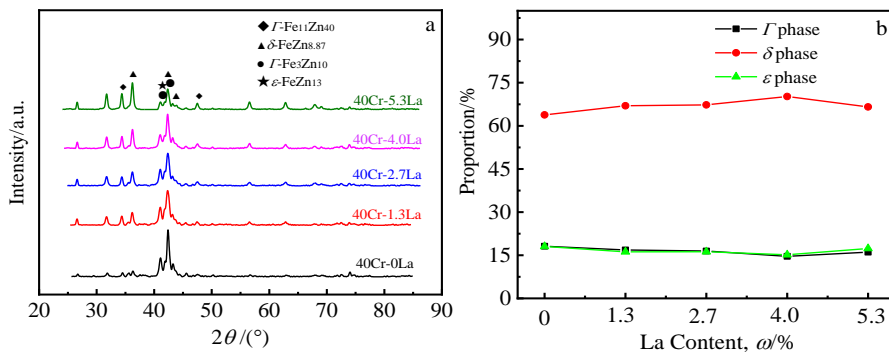


图 6 不同 La 含量形成渗层 XRD 图谱及不同相占比的变化

Fig.6 XRD patterns of the powder zinc layers formed with different contents of La (a) and change of the proportion of different phases (b)

表 3 不同渗层相的半定量计算结果

Table 3 Semi quantitative calculation data of different powder zinc layers (%)

Powder zinc layer	Γ phase	δ phase	ε phase
40Cr-0La	18.14	63.8	18.06
40Cr-1.3La	16.83	66.98	16.19
40Cr-2.7La	16.48	67.3	16.22
40Cr-4.0La	14.63	70.19	15.18
40Cr-5.3La	16.06	66.58	17.35

b_c 分别为极化曲线阳极和阴极的斜率值, CR 为电化学测试的腐蚀速率。可以看出 40Cr-4.0La 渗层相对于其他 La 含量渗层具有更高的耐腐蚀潜能, 而且渗层的腐蚀速率略低于其他样品。

通过极化曲线测量, 获得了不同渗层样品的极化曲线, 如图 9 所示, 经塔菲尔外推法拟合后, 可以发现, 添加不同含量的 La 形成的渗层的极化曲线具有相

似的平行趋势,因此渗锌剂中加入 La 并没有改变阴极反应的机理;在相同的腐蚀环境下,与 40Cr-0La 相比,加入 La 形成的渗层自腐蚀电位 E_{corr} 均有所增加,说明渗层在腐蚀液中被腐蚀的趋势减小。加入 La 形成的渗层自腐蚀电流 I_{corr} 均有所减小,说明渗锌剂中加入

稀土元素 La 形成的渗层腐蚀速率有所下降;而且 40Cr-2.7La 和 40Cr-4.0La 的渗层表现出更大自腐蚀电位 E_{corr} 和更小自腐蚀电流密度 I_{corr} , 因此渗层拥有更好的耐腐蚀性能。

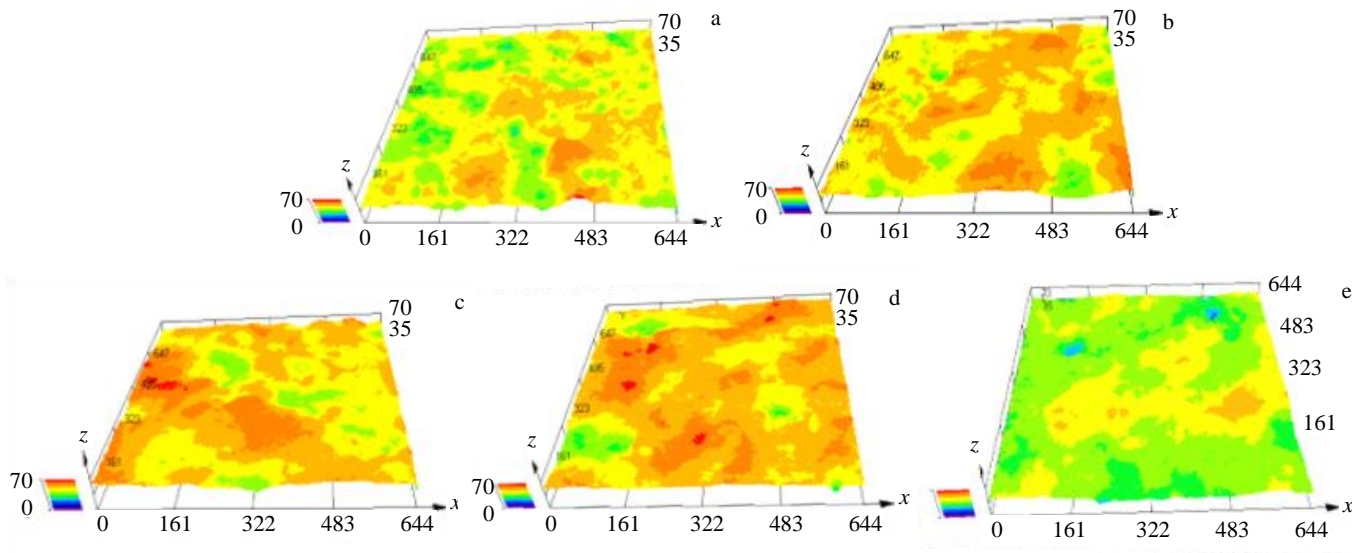


图 7 添加不同含量 La 元素形成渗层 3D 表面形貌图像

Fig.7 3D surface images of the layers formed with different contents of La element: (a) 40Cr-0La, (b) 40Cr-1.3La, (c) 40Cr-2.7La, (d) 40Cr-4.0La, and (e) 40Cr-5.3La

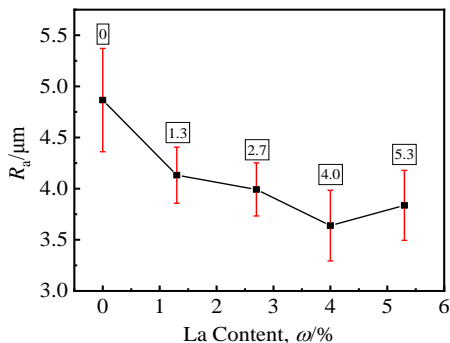


图 8 添加不同含量 La 元素形成渗层 3D 表面形貌粗糙度平均值

Fig.8 Average roughness R_a of 3D surface topography image of the layers formed with different contents of La element

La 元素含量从 0%变化到 1.3%和从 1.3%变化到 2.7%时,自腐蚀电位 E_{corr} 增加得比较明显,自腐蚀电流密度 I_{corr} 减小得也比较明显,说明 La 元素含量 0%~2.7%时,形成的渗层耐腐蚀性能逐渐增强;La 元素含量从 2.7%变化到 4.0%时自腐蚀电位 E_{corr} 和自腐蚀电流密度 I_{corr} 变化并不大,说明 La 元素含量在 2.7%~4.0%时,对渗层的耐腐蚀性能影响不是很大;La 元素含量从 4.0%变化到 5.3%时,腐蚀电位 E_{corr} 反而减小,腐蚀电流密度 I_{corr} 也增加,说明耐腐蚀性能开始下降。渗锌剂中加入稀土元素 La 含量在 4.0%时渗层的耐腐蚀性更好^[18]。La 元素含量在一定范围内对渗层的耐腐蚀性能影响显著,并不是越多越好。

表 4 将 Tafel 区域外推至腐蚀电位而获得的电化学腐蚀测试结果

Table 4 Electrochemical corrosion test results obtained by extrapolating Tafel region to corrosion potential

Powder zinc layer	$E_{\text{corr}}/\text{V}(\text{Ag}/\text{AgCl})$	$I_{\text{corr}}/\mu\text{A cm}^{-2}$	$b_c/\text{V dec}^{-1}$	$b_a/\text{V dec}^{-1}$	CR/mm a ⁻¹
40Cr-0La	-0.914	1.141	0.120	0.057	0.0034
40Cr-1.3La	0.024	0.674	0.159	0.087	0.0022
40Cr-2.7La	0.045	0.733	0.140	0.090	0.0023
40Cr-4.0La	0.068	0.458	0.152	0.091	0.0017
40Cr-5.3La	-0.118	0.537	0.189	0.085	0.0051

为了进一步表征渗层的耐腐蚀性能，详细评估添加 La 元素和未添加 La 元素分别形成的渗层在浸泡时间较长时的腐蚀行为，进行了 EIS 测试^[19]。实验中使用的等效电路图 10a 是涂覆电极的典型阻抗电路，通过该电路拟合，获得了在 5% 的 NaCl 溶液中浸泡后的渗层样品的交流阻抗谱曲线，如图 10b 所示。

高频区的相位峰值与 R_c 和 CPE_c 的贡献有关，而低频区的相位峰值与 R_{ct} 和 CPE_{ct} 的贡献有关，所以 Nyquist 电路的容抗弧度越大，渗层样品的极化电阻越高，抗腐蚀性能越强。从图 10b 中可以看出阻抗谱均有一个容抗弧组成，且容抗弧的半径随着 La 含量的增多呈现先增加后减小的趋势，说明渗层的耐蚀性能随着渗锌剂中 La 元素的增加呈现先提高后降低的趋势。其中 40Cr-4.0La 渗层半圆直径更大，实现了最好的抗腐蚀性能，与极化曲线测量结果相一致。

图 11 为添加不同含量 La 元素的粉末渗锌样品在 NaCl 溶液中腐蚀 96 h 后渗层的表面形貌。在渗层的腐蚀过程中，开始阶段首先出现白色絮状物质的白锈，随着腐蚀时间延长出现红锈，红锈面积逐渐扩大进而影响渗层的耐腐蚀性能^[20]。从图中可以看出 40Cr-0La 渗层表面出现大量锈点气泡，表面凹凸不平，布满大量白锈并在局部出现一定量的红锈，表面发生严重腐蚀，渗层的屏蔽效果已经得到破坏。在相同腐蚀条件下，添加 La 元素后形成的渗层表面生成一定量的白锈但基本没有出现红锈，只有 40Cr-5.3La 渗层表面出现少量的红锈，说明渗层依然起到良好的保护作用。在添加 La 元素形成的渗层中 40Cr-4.0La 渗层表面出

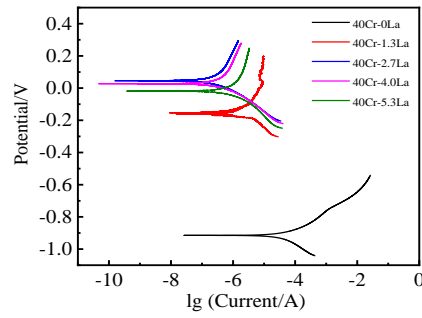


图 9 不同含量 La 元素形成渗层的电化学极化曲线

Fig.9 Electrochemical polarization curves of the powder zinc layers formed with different contents of La

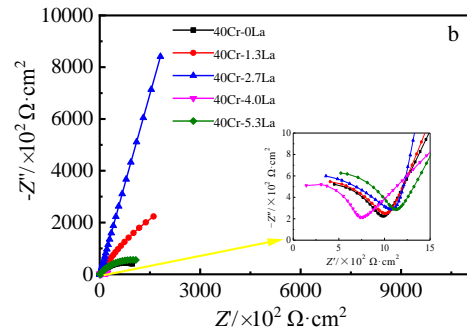
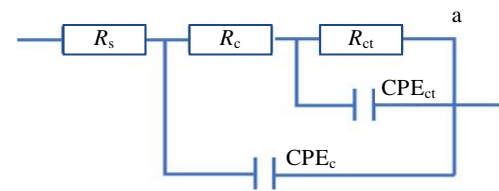


图 10 阻抗电路及交流阻抗谱曲线

Fig.10 Impedance circuit (a) and impedance spectrum curves (b)

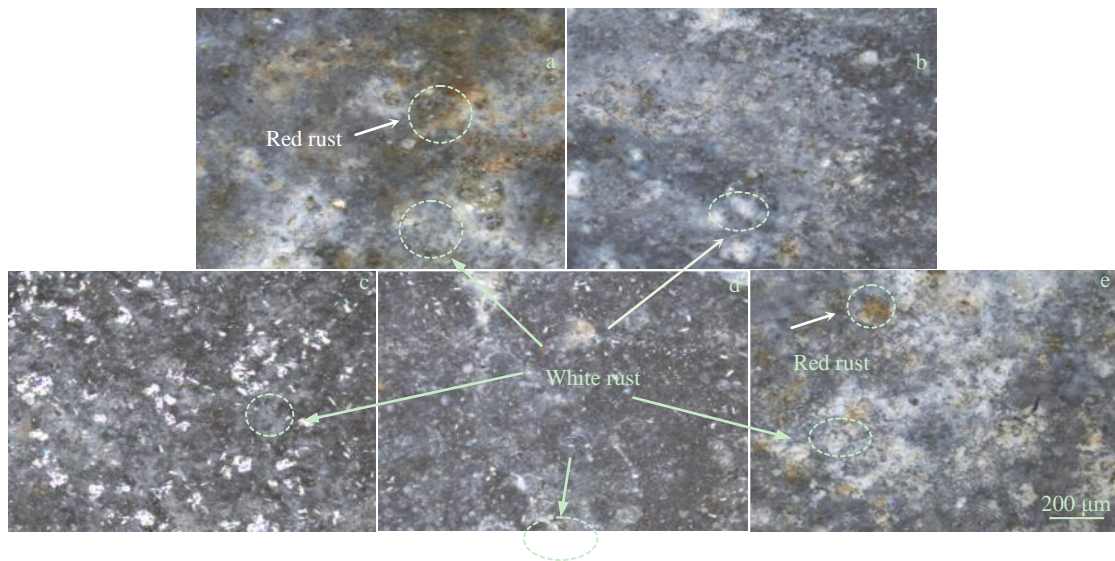


图 11 NaCl 溶液腐蚀后的渗层表面形貌

Fig.11 Surface morphologies of infiltrated layers with different La contents corroded by NaCl solution: (a) 40Cr-0La, (b) 40Cr-1.3La, (c) 40Cr-2.7La, (d) 40Cr-4.0La, and (e) 40Cr-5.3La

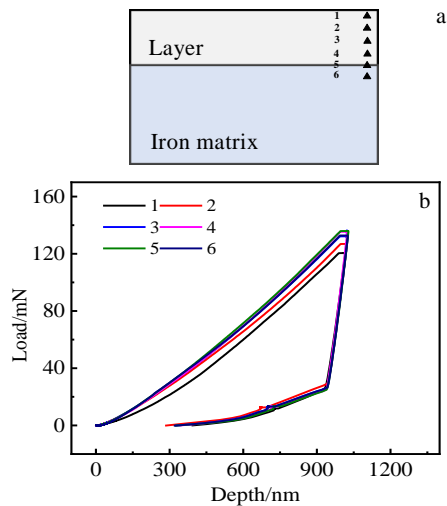


图 12 渗层截面纳米压痕加载载荷位置分布及在最大载荷 140 mN 下测得的负载深度曲线

Fig.12 Distribution of nanoindentation load sections of cross section of powder (a) and load-depth curves measured under the maximum load of 140 mN (b)

现的白锈更少，表面保持良好的完整性。所以 40Cr-4.0La 渗层的耐腐蚀性能最好，与电化学测试结果相一致。

2.3 力学性能

通过纳米压痕实验^[21]对试样进行不同距离的压痕来测量渗层厚度方向上的纳米硬度，研究渗层的力学性能，进而检测渗层的微观结构和化学组成对渗层性能的影响。图 12a 表示了渗层截面纳米压痕加载载荷位置的分布情况，图 12b 显示了 40Cr-4.0La 在最大载荷 140 mN 下测得的负载深度曲线，显然在加载阶段没有发现爆裂现象^[22,23]，说明渗层具有很好的致密性能。

渗层的硬度随着与基体距离的变化情况如图 13 所示。40Cr-0La 渗层的硬度随着与基体距离的增大而逐渐减少，加入 La 元素后形成的渗层硬度随与基体距离减少的趋势变得平缓，40Cr-4.0La 渗层的硬度最高且在垂直于基体方向上分布更均匀，硬度较高的区域主要分布在渗层的中部。这种差异可能主要归结于添加 La 元素后对渗层组织结构产生一定影响。首先 La 元素改善渗层缺陷提高均匀性；其次从 RIR 定量分析测定物相以及占比情况中得出渗层中 Γ 相、 δ 相、 ϵ 相的占比会有变化，并且 δ 相的比例有所提高。渗层组织分布主要为直接在基体上的很窄带状的 Γ 相，中间部分为均匀的柱状 δ 相和最外层的 ϵ 相^[9]。粉末渗锌层中的 ϵ 相和 δ 相约占渗层总厚度的 70%，La 元素的添加可以增加渗层中柱状致密的 δ 相，使渗层组织细化且致密。因此相对于 40Cr-0La，加入 La 元素后

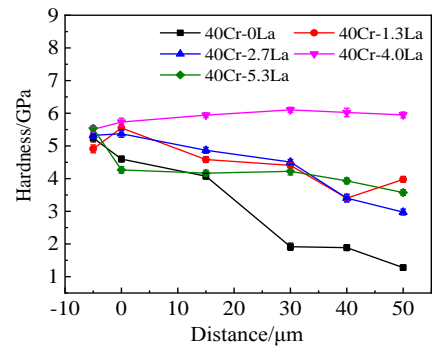


图 13 与基体不同距离处渗层的硬度

Fig.13 Hardness of the zinc layer varying with the distance from the substrate

渗层的硬度有所提高，而且厚度方向上硬度分布更均匀。40Cr-4.0La 渗层的硬度提高更大且在厚度方向上分布更均匀。

3 结 论

1) 渗锌剂中不添加稀土元素 La 形成的渗层存在连续性的凹坑裂纹等缺陷，渗层中凹坑的存在会加剧裂纹的产生，并且裂纹沿渗层中元素扩展的方向延伸。加入稀土元素后可以改善渗层质量，减少凹坑的数量，避免扩散时裂纹的产生和扩展，降低渗层的粗糙度。并且渗锌剂中添加 4.0% 的 LaCl_3 形成的渗层缺陷更少，粗糙度更低，渗层质量更好。

2) 渗层的形成为锌铁原子的互扩散过程，La 元素微量扩散到基体中，不参与化学反应，不会与锌铁形成新的合金相，因此稀土元素在粉末渗锌过程中起到的是化学催渗的作用。加入稀土元素 La 对渗层相组织产生一定影响，渗层中 Γ 相、 δ 相、 ϵ 相的占比会有变化，可以增加渗层中柱状致密的 δ 相，使渗层组织细化且致密，在渗锌剂中加入 4.0% 的 LaCl_3 时 δ 相占比更大，对渗层相组织改善效果更好。

3) 电化学测试后，加入稀土元素后形成的渗层自腐蚀电位增加，自腐蚀电流密度减小，容抗弧半径变大，渗层的耐腐蚀性能提高。其中渗锌剂中添加 4.0% 的 LaCl_3 形成的渗层耐腐蚀性能更好。在相同腐蚀条件下，40Cr-0La 渗层表面形貌存在大量白锈和铁锈，渗锌剂中加入 La 元素形成的渗层表面产生一定量的白锈和微量铁锈，渗层仍然具有良好的保护作用。其中渗锌剂中添加 4.0% 的 LaCl_3 形成的渗层表面形貌更完整，耐腐蚀性能更好。

4) 加入稀土元素 La 后，在厚度方向上硬度有所提高并且分布更加均匀，其中渗锌剂中添加 4.0% 的 LaCl_3 形成的渗层的力学性能更好，主要与 La 元素改善渗层的组织结构有关。

参考文献 References

- [1] Gao Cong(高 聪). *Thesis for Master Degree*(硕士论文)[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2015
- [2] Jiang Jinghua, Ma Aibin, Fan Xindu *et al. Advanced Materials Research*[J], 2010, 905: 1368
- [3] Sun Caiyuan(孙才沅), Zhou Hui(周 辉), Li Chengyang(李承洋) *et al. Heat Treatment Technology and Equipment*(热处理技术与装备)[J], 2015, 36(5): 16
- [4] Zhou Yingwei, Gao Bo. *Surface Technology*(表面技术)[J], 2017, 46(11): 183
- [5] Liu Li(刘 丽), Yu Sirong(于思荣). *Corrosion Science and Protection Technology*(腐蚀科学与防护技术)[J], 2018, 30(5): 475
- [6] Dong Xiaolin(东晓林), Shi Xiaojun(时小军), Huang Haibin(黄海滨) *et al. Surface Technology*(表面技术)[J], 2016, 45(4): 193
- [7] Zhang Xiaohua(张潇华), Yu Sirong(于思荣), Liu Yan(刘 彦) *et al. Surface Technology*(表面技术)[J], 2020, 49(11): 141
- [8] Tekin K C, Malayoğlu U, Shrestha S. *Surface and Coatings Technology*[J], 2013, 236: 540
- [9] Jin Guo, Lu Bingwen, Hou Dingding *et al. Journal of Rare Earths*[J], 2016, 34(3): 336
- [10] Sun Jie(孙 杰), Zhao Maiqun(赵麦群), Chen Xueting(陈雪婷) *et al. Materials Protection*(材料保护)[J], 2018, 51(7): 86
- [11] Giouse J B, White K, Tromas C. *Surface & Coatings Technology*[J], 2019, 368: 119
- [12] Zhu Zongyuan(朱宗元), Fang Xiangwei(方向威), Bao Weifang(包伟芳). *Corrosion & Protection*(腐蚀与防护)[J], 1998(1): 19
- [13] Xu Chunjie(徐春杰), Zhang Jinjing(张金晶), Tian Jun(田 军) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2015, 36(7): 205
- [14] Zhang Tingting, Feng Kai, Li Zhuguo *et al. Applied Surface Science* [J], 2020, 530(15): 147 051
- [15] Wang Xiangyu, Pearson Matthew, Pan Hong *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 401(15): 126 286
- [16] Liu Baosheng(刘宝胜), Wang Yaning(王亚宁), Zhang Yuezhong(张跃忠) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(1): 49
- [17] Wang Qi(王 启), Ren Junqiang(任军强), Zhang Binbin(张斌斌) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(3): 853
- [18] Yan Ge, Wang Mingyang, Sun Tao *et al. Ceramics International* [J], 2021, 47(7): 9961
- [19] Aliyu A, Srivastava C. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 864(25): 158 851
- [20] Li Chunhong(李春红). *Thesis for Master Degree*(硕士论文)[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2017
- [21] Pillai A M, Ghosh R, Dey A *et al. Ceramics International*[J], 2021, 47(10): 14 707
- [22] Pradeepkumar M S, Sibin K P, Hasan M A *et al. Ceramics International*[J], 2021, 47(10): 14717
- [23] Yan Gaosheng, Yu Wenshan, Shen Shengping. *Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 374(25): 541

Effect of Rare Earth Element La on the Structure and Properties of the Powder Sheradizing Layer on the Metal Surface

Xin Jiangping, Hu Shuiping, Zhang Siyuan, Zhang Yefei, Chen Jun

(Institute of Engineering Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The metal structural parts have excellent corrosion resistance after powder sheradizing, and the adhesive strength is high between the powder zinc layer and the substrate, but the structure and quality of the layer need to be further improved. In this research, different doping amounts of rare earth element La (mass fractions of 0%, 1.3%, 2.7%, 4.0%, 5.3%) were added to the sheradizing agent for surface sherardizing treatment of metal structural parts. Using SEM to observe surface morphology, XRD to define the phases and proportion, confocal laser scanning microscope (CLSM) to generate ultra-high resolution 3D surface morphology images to evaluate surface roughness characteristics, nanoindentation (Nano Indenter G200) study the hardness of the powder zinc layer to evaluate its mechanical properties. The results show that adding rare earth element La of 4.0% to the sherardizing agent can improve the microstructure of the layer, increase the columnar and compact δ phase in the layer to make its structure fine and compact, and reduce the producing of defects such as pits and cracks, thereby improving the uniformity of the layer. The hardness of the layer in the thickness direction is improved, and the hardness distribution is more uniform. By measuring the open circuit potential (OCP), polarization curve (Tafel) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of the powder zinc layer, it is shown that the corrosion resistance of the layer formed by adding 4.0% La element is better.

Key words: metal structural parts; powder sheradizing; rare earth; corrosion resistance

Corresponding author: Hu Shuiping, Ph. D., Associate Researcher, Institute of Engineering Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-62332598, E-mail: husp@nercar.ustb.edu.cn