

镀铝处理对20钢 与AZ91D镁合金界面反应研究

周 锐¹ 郭珍爱¹ 蒋奇宏¹ 戴甲洪¹ 郑显惠² 应贤川²

1.长江师范学院材料科学与工程学院, 重庆;

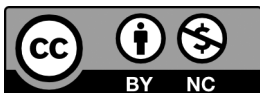
2.重庆南涪铝业有限公司, 重庆

摘 要 | 为解决镁合金在熔炼过程中对坩埚的侵蚀问题, 本文借助扫描电镜和能谱仪分析研究了热镀铝处理对20钢与AZ91D镁合金界面反应的影响。实验结果显示: AZ91镁合金熔体与20钢的界面虽然没有反应层生成, 但是结合紧密; 经过热浸铝处理的20钢表面的 Al_5Fe_2 化合物层在与AZ91镁合金熔体的界面反应过程中没有明显的界面反应发生, 因此20钢表面热浸铝形成的 Al_5Fe_2 化合物层对20钢具有较好的保护作用。

关键词 | 镀铝; 20钢; AZ91D镁合金; 界面反应

Copyright © 2025 by author (s) and SciScan Publishing Limited

This article is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/). <https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>



1 引言

在“碳中和”和“碳达峰”的发展战略背景下, 镁合金作为最轻的结构材料和具有巨大潜力的功能材料, 其大规模应用是实现“双碳”战略目标的有效

基金项目: 重庆市大学生创新创业训练计划项目(S202410647008); 涪陵区“新能源汽车用高端铝合金材料创新团队”项目; 涪陵区科研项目(FLKJ,2024AAG2015; FLKJ,2024BAG5123)。

通讯作者: 戴甲洪, 长江师范学院材料科学与工程学院教授, 研究方向: 材料加工的教学与研究。

文章引用: 周锐, 郭珍爱, 蒋奇宏, 等. 镀铝处理对20钢与AZ91D镁合金界面反应研究[J]. 环境与资源, 2025, 7(1): 86-99.

<https://doi.org/10.35534/er.0701007>

手段之一^[1]。目前,降低生产成本、提高耐腐蚀性能是镁合金大规模应用亟待解决的问题。在镁合金的熔炼过程中,坩埚材料常选用低碳钢,坩埚基体中的Fe等元素在高温下溶解、扩散进入镁合金熔体,既引起坩埚的溶解腐蚀,同时又降低镁合金的耐腐蚀性和力学性能^[2-5];此外,受长时间高温金属液的冲击,以及熔剂、保护气氛等的腐蚀及氧化作用,坩埚壁易产生脱落、穿透现象,导致坩埚使用寿命缩短,生产成本增加^[6-7]。因此,最大限度地降低镁合金熔体对坩埚的腐蚀以及坩埚在高温下的氧化,延长坩埚使用寿命,减少熔炼过程中镁合金熔体被污染的可能,提高镁合金品质成为实际生产中急需解决的问题。

为减少镁合金熔炼坩埚的腐蚀和氧化,人们在镁合金熔炼过程中采用低的熔炼温度,尽可能地缩短熔炼时间,开发无腐蚀性保护气体和熔剂,同时人们从铁坩埚结构和性能等方面进行了研究,考虑如何有效地将坩埚与镁熔体的有效的隔绝开进行了大量的研究,对降低镁合金熔炼过程中坩埚的腐蚀的具有重大意义。目前相关研究主要集中在以下四个方面。

(1) 双金属复合坩埚。目前的炉坩埚采用双金属材料,内层为低碳钢,外层为耐热不锈钢、奥氏体不锈钢等^[8-12]。通过轧制或焊接的方法将两种金属结合后制成坩埚。这样可以避免与镁合金熔体接触的坩埚内壁Cr、Co、Ni等有害的合金元素较少,坩埚外壁不锈钢可以有效解决坩埚外壁在高温下的腐蚀氧化问题,在一定程度延长了坩埚的使用寿命,但是坩埚内部的低碳钢在高温镁合金液、熔剂和镁合金熔体保护气体的作用下仍然产生溶解或反应,导致镁液中铁含量升高,大幅降低镁合金的抗腐蚀性能,造成镁合金铸件力学性能下降。

(2) 调整铁坩埚材料的成分。铁坩埚材料中含有铝或铬时,在坩埚表面会生成高稳定性好的铝铁化合物或者碳化铬化合物,这层化合物将镁熔体和铁坩埚阻隔开,有效的阻碍铁原子的扩散和溶解,降低了坩埚的腐蚀^[13]。调整铁坩埚材料的成分的成本较高,因此目前应用较少。

(3) 表面涂敷层。在铁坩埚内表面涂敷MgO和CaO,该涂覆层可将坩埚与镁熔体阻隔开,阻止坩埚被腐蚀^[14-16],但在高温和熔剂的作用下,涂

覆层会与熔剂发生反应, 导致涂层的隔离作用失效。BN 也可作为涂层, 但 BN 层与坩埚的热胀系数差别较大, 它与坩埚基体结合后脆性和抗温度变性差^[17]。

(4) 表面浸渗金属。研究发现, 当坩埚用钢中含有一定量的铝或 0.5% Cr 时, 其内壁表面会生成稳定的金属间化合物或碳化物^[18-22], 这些物质能有效阻止镁熔体与坩埚接触。在延长低碳钢坩埚使用寿命的同时, 可有效阻碍坩埚中的铁元素向镁合金熔体中扩散, 从而提高镁合金冶金质量。渗铝涂层的形成方法主要包括液体渗铝、热喷涂渗铝、真空蒸镀等熔融渗入方法, 以及固体渗铝、气体渗铝等反应渗入方法, 其渗层与基体结合牢固, 不存在渗层剥落问题。

由于镁合金熔炼坩埚表面热浸镀铝工艺简单、成本较低, 是一种较为理想的镁合金熔炼坩埚防护手段, 但是目前关于该工艺的研究较浅, 主要停留在低碳钢热浸镀铝的基础阶段。

因此, 本项目通过在低碳钢坩埚表面热浸镀铝层和镁合金熔炼实验, 结合扫描电镜 (SEM) 和能谱仪 (EDS) 等表征手段, 研究镁合金熔炼过程中表面制备热浸镀铝低碳钢坩埚与镁合金的相互作用, 探讨了低碳钢坩埚表面热浸镀铝层对坩埚寿命及镁合金洁净度的影响, 以期为提高低碳钢坩埚使用寿命与镁合金品质提供一种新思路。

2 实验

本实验选用的材料为 AZ91D 镁合金、20 钢和纯铝。首先将直径为 4mm 的 20 钢棒表面的氧化膜去除, 随后放入熔化的纯铝熔体中, 并在 720℃ 保温 20min 后, 取出空冷至室温, 得到表面镀铝的 20 钢。将部分镀铝的 20 钢放入饱和的 NaOH 溶液中浸泡 24h, 去除表面的铝, 取出清洗表面后并表面进行打磨抛光。将表面镀铝、表面镀铝后经 NaOH 浸泡和未镀铝的 20 钢分别放入熔有 AZ91D 镁合金坩埚中, 并在 700℃ 保温 1h, 待试样保温完成后将装有 20 钢与 AZ91D 镁合金的坩埚取出, 冷却至室温。将冷却试样垂直于 20 钢轴线切开, 得到 20 钢与 AZ91D 镁合金的界面, 分别依次使用 400, 600, 800, 1000 粒度的砂纸进研磨, 获得金相试

样。接着采用扫描电镜观察 (SEM) 对 20 钢与 AZ91D 镁合金界面进行显微组织表征, 利用能谱仪 (EDS) 分析界面处的元素分布。

3 实验结果与分析

3.1 镀铝 20 钢表面组织分析

3.1.1 镀铝 20 钢表面组织

图1为镀铝的20钢横截面的背散射电子照片和面扫描结果。由图可知, 20钢的最外层有一层明显的铝层, 厚度约为 $50\text{ }\mu\text{m}$; 向中心生成舌状第二相, 厚度约为 $200\text{ }\mu\text{m}$, 该第二相主要为Al-Fe相。

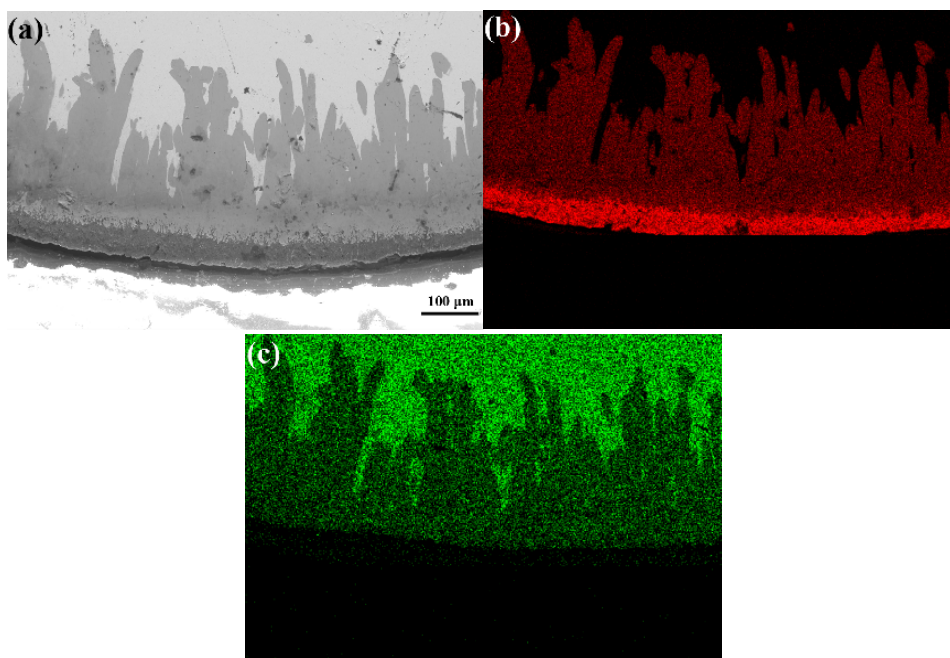


图 1 镀铝20钢横截面 (a) 背散射电子照片, (b) Al元素面扫描,
(c) Fe元素面扫描

Figure 1 Cross section of galvanized steel 20 (a) backscattered electron image, (b) Al elemental surface scanning, (c) Fe elemental surface scanning

为进一步确定镀铝层的相组成, 对其进行EDS分析, 图2为镀铝20钢横截面

的背散射电子照片,对其中舌状第二相进行了EDS点扫描分析,结果如谱图1所示,Al含量为71.8 at.%、Fe含量为28.2 at.%,根据Al/Fe=2.52,因此,可以推断舌状第二相为 Al_5Fe_2 。文献^[23, 24]报道在Al/Fe异质金属接头界面反应过程中,通过热力学计算发现,Al-Fe二元相中 Al_5Fe_2 的吉布斯函数自由能最低,说明Al/Fe界面处最容易生成 Al_5Fe_2 。最外层的镀铝层的谱图2中Al含量为95.4 at.%、Fe含量为4.6 at.%,因此,最外层主要为铝,在热浸镀的过程中有少量的铁元素溶入镀铝层中。

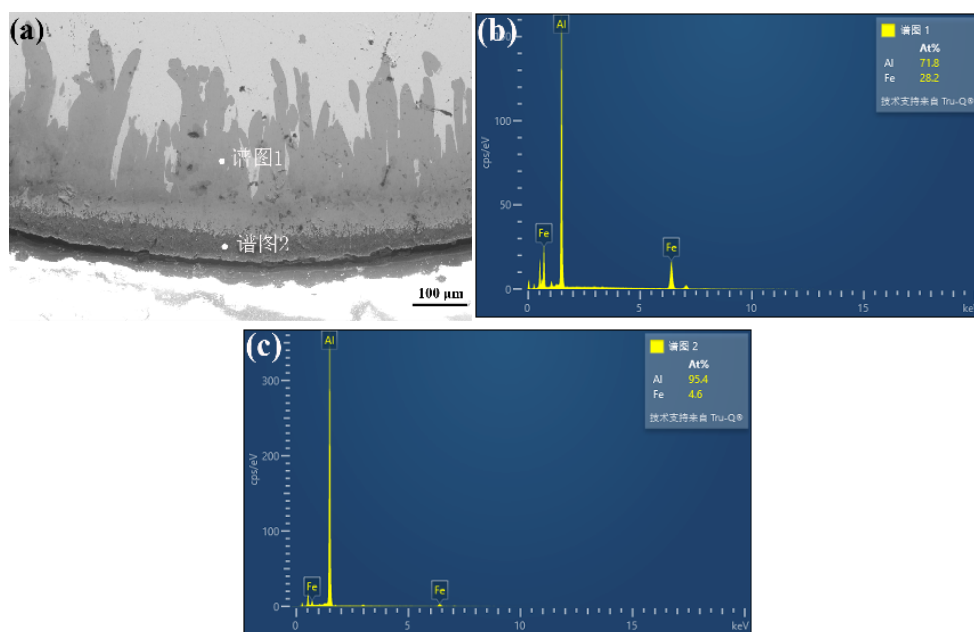


图 2 镀铝20钢横截面能谱分析

Figure 2 Energy spectrum analysis of the cross section of galvanized steel 20

3.1.2 镀铝后经 NaOH 溶液浸泡后的 20 钢表面组织

图3为镀铝后经NaOH溶液浸泡的20钢横截面的背散射电子照片和面扫描,可以看出,在20钢的最外面的铝层在经过NaOH溶液浸泡后完全被溶解掉,最后只剩下Al-Fe相。

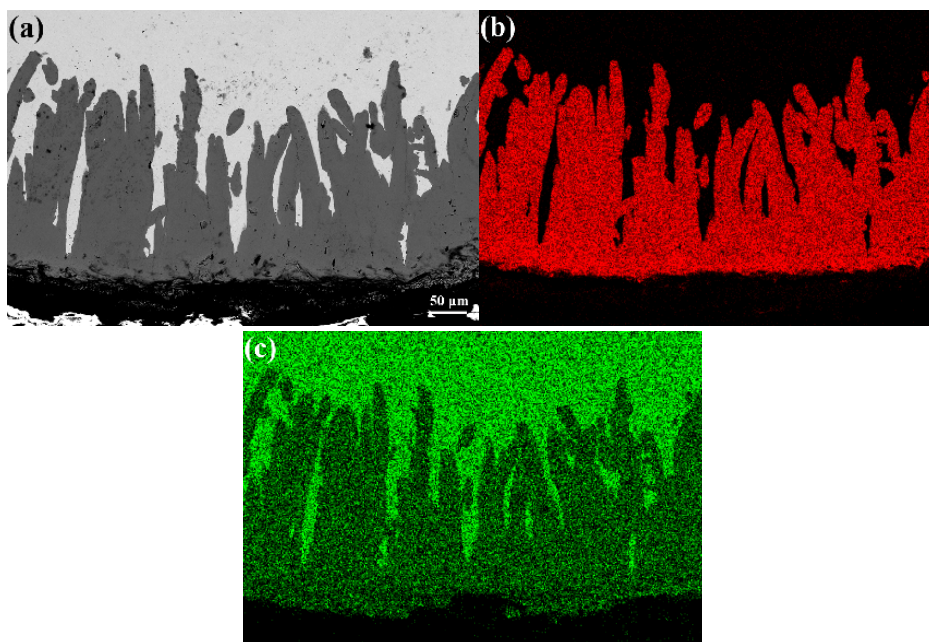


图3 镀铝后经NaOH溶液浸泡后的20钢横截面 (a) 背散射电子照片,
(b) Al元素面扫描, (c) Fe元素面扫描

Figure 3 Cross-section of 20 steel after Al-plating and NaOH solution pickling
(a) backscattered electron image, (b) Al elemental surface scanning,
(c) Fe elemental surface scanning

3.2 20 钢与 AZ91D 镁合金界面

3.2.1 未表面处理的 20 钢与 AZ91D 镁合金的界面

图4为20钢与AZ91D镁合金界面的背散射电子照片和面扫描,可以看出,界面处镁合金与20钢的结合紧密,没有发现明显的Al和Mn元素的聚集和扩散层生成,但是在之前的研究发现AZ91D与20钢的表面有明显的扩散层生成^[25],可能是之前研究的界面反应的保温的时间为4h,而本实验的保温时间是1h,保温时间过短不足以形成反应层。

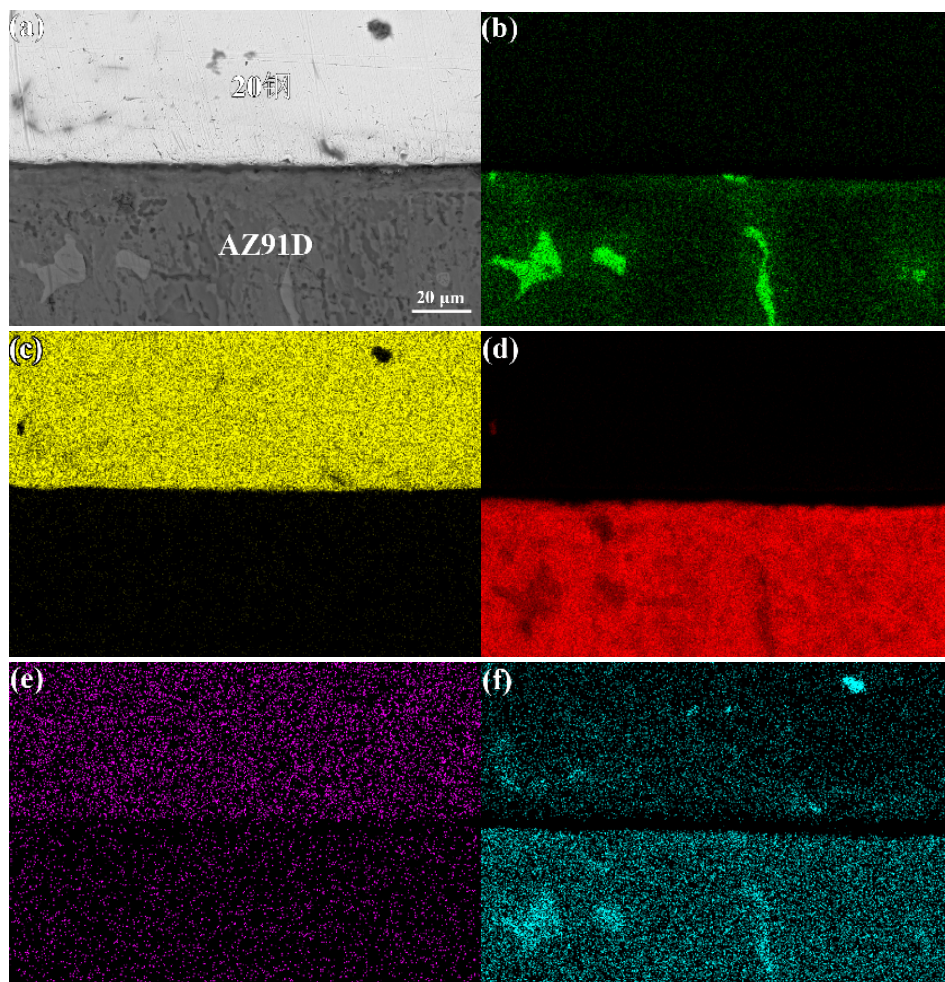


图 4 未表面处理的 20 钢与 AZ91D 镁合金界面 (a) 背散射电子照片, (b) Al 元素面扫描, (c) Fe 元素面扫描, (d) Mg 元素面扫描, (e) Mn 元素面扫描, (f) Zn 元素面扫描

Figure 4 The interface of 20 steel and AZ91D magnesium alloy without surface treatment (a) backscattered electron photo, (b) Al elemental face scan, (c) Fe elemental face scan, (d) Mg elemental face scan, (e) Mn elemental face scan, (f) Zn face scan

3.2.2 镀铝 20 钢与 AZ91D 镁合金界面

图5为表面镀铝20钢与AZ91D镁合金界面的背散射电子照片和面扫描,可以得

出, 镀铝20钢与AZ91D镁合金界面结合紧密, 镀铝20钢表最外面的铝层消失, 应该是在镀铝20钢在AZ91D镁合金保温过程中20钢表面的铝层溶解到AZ91D镁合金熔体中。20钢表面的Al-Fe相的形貌在700℃保温1h的过程中没有明显的变化。

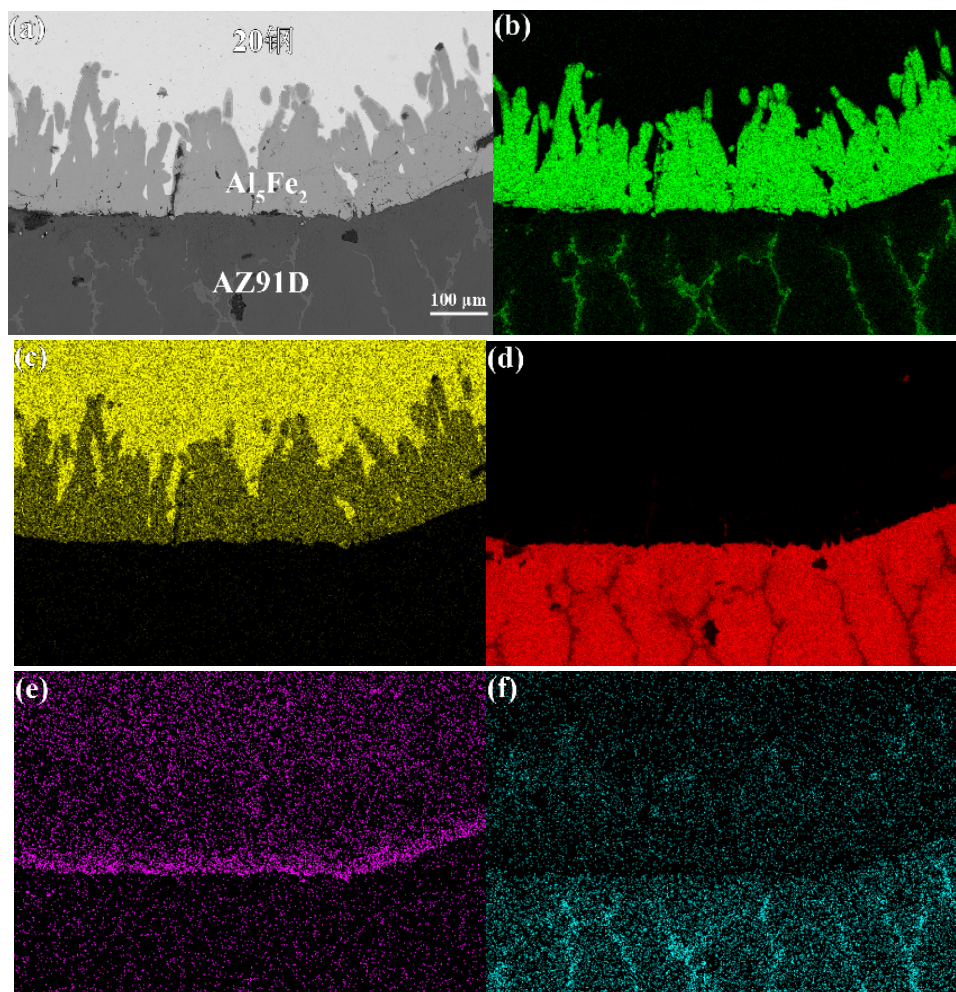


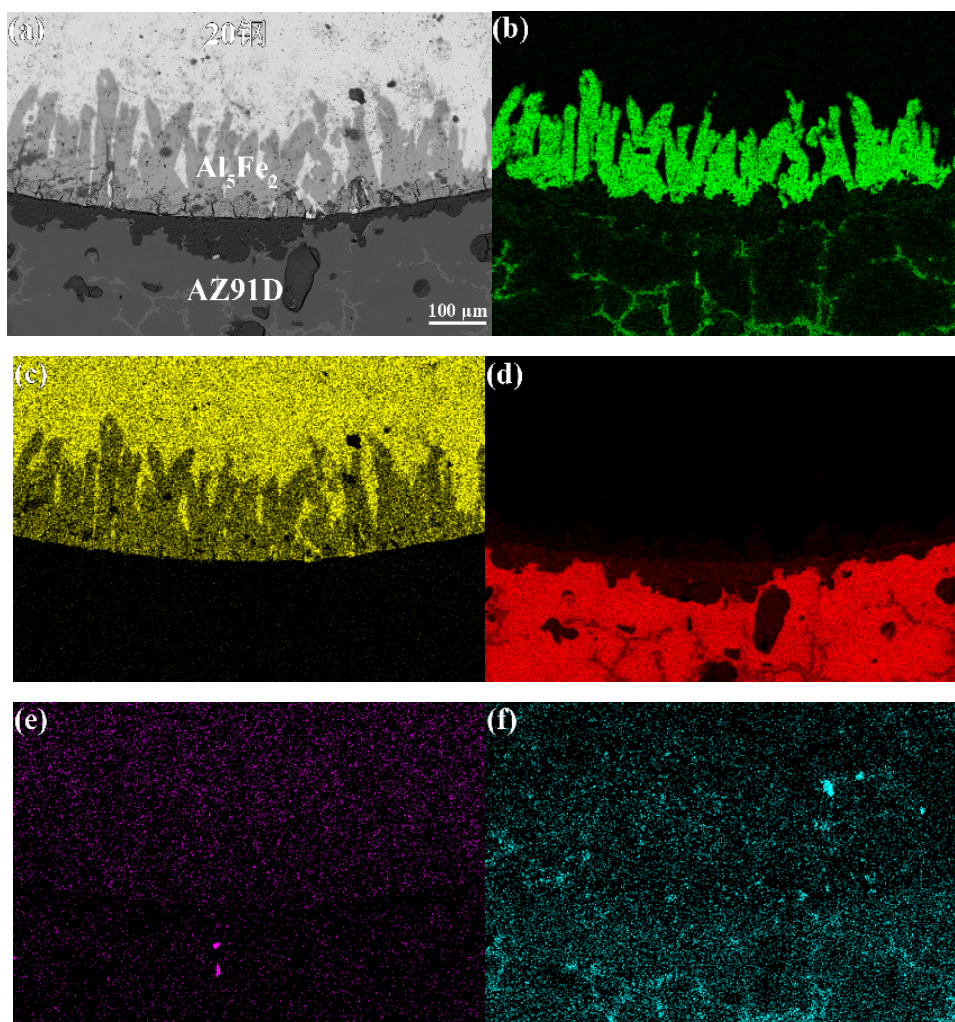
图 5 镀铝的20钢与AZ91D镁合金界面 (a) 背散射电子照片, (b) Al元素面扫描, (c) Fe元素面扫描, (d) Mg元素面扫描, (e) Mn元素面扫描, (f) Zn元素面扫描

Figure 5 Interface of Al-plated 20 steel and AZ91D magnesium alloy

(a) backscattered electron image, (b) elemental face scan, (c) Fe elemental face scan, (d) Mg elemental face scan, (e) Mn elemental face scan, (f) Zn elemental face scan

3.2.3 镀铝后经 NaOH 溶液浸泡的 20 钢与 AZ91D 镁合金界面

图6为镀铝后经NaOH溶液浸泡的20钢与AZ91D镁合金界面的背散射电子照片和面扫描结果。由图可知，镀铝20钢与AZ91D镁合金界面未结合，界面处存在一层明显黑色的物质，通过面扫描可见，镁基体侧的黑色物质主要为镁合金的氧化物，同时20钢表面也分布有大量氧元素，说明20钢表面也生成一层铁的氧化物。



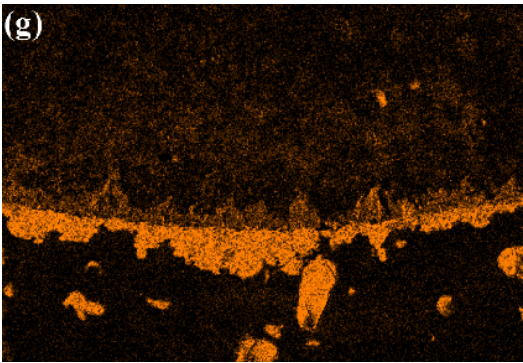
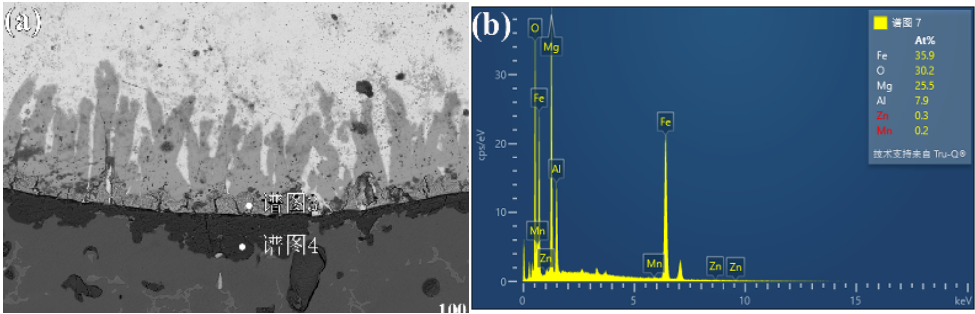


图 6 镀铝后经NaOH溶液浸泡的20钢与AZ91D镁合金界面 (a) 背散射电子照片, (b) Al元素面扫描, (c) Fe元素面扫描, (d) Mg元素面扫描, (e) Mn元素面扫描, (f) Zn元素面扫描, (g) O元素面扫描

Figure 6 Interfacial region between 20 steel and AZ91D Mg alloy after Al-plating and NaOH solution immersion (a backscattered electron image, (b) Al elemental face scan, (c) Fe elemental face scan, (d) Mg elemental face scan, (e) Mn elemental face scan, (f) Zn elemental face scan, and (g) O elemental face scan

图7中谱图3对应黑色区域的EDS结果显示, O含量为67.6 at.%、Mg含量为25.6 at.%, 因此, 黑色区域主要为镁的氧化物。图7中谱图4对应20钢基体界面的EDS 结果显示: O含量为30.2 at.%、Fe含量为35.9 at.%、Mg含量为25.5 at.%, 因此, 该区域为铁和镁的氧化物。



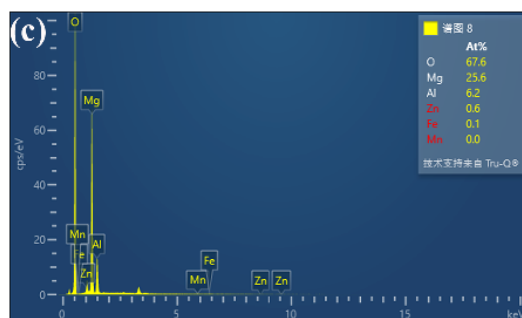


图 7 镀铝 20 钢与 AZ91D 镁合金界面能谱分析

Figure 7 The interface energy spectrum analysis of galvanized aluminum 20 steel and AZ91D magnesium alloy

4 结论

20 钢表面经镀铝处理后表面会形成一层铝层，靠里会形成 Al_5Fe_2 化合物。当镀铝 20 钢在 NaOH 溶液浸泡后 24h 后，20 钢的最外面的铝层将完全被溶解掉，最后只剩下 Al_5Fe_2 相。未表面处理的 20 钢与 AZ91D 镁合金界面、镀铝 20 钢与 AZ91D 镁合金界面结合的较紧密，而镀铝后经 NaOH 溶液浸泡的 20 钢与 AZ91D 镁合金界面处存在明显的镁、铁氧化物，导致镁合金与 20 钢无法紧密接触。同时，镀铝过程中形成的 Al-Fe 化合物能阻止镁熔体对 20 钢表面的侵蚀，对 20 钢具有较好的保护作用，在镁合金熔炼过程中可有效地提高 20 钢坩埚的使用寿命。

参考文献

- [1] Yang Y, Xiong X, Chen J, et al. Research advances in magnesium and magnesium alloys worldwide in 2020 [J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2021, 9 (3) : 705-747.
- [2] Song G L, Atrens A. Corrosion mechanisms of magnesium alloys [J]. Advanced engineering materials, 1999, 1 (1) : 11-33.
- [3] 宋光铃. 镁合金腐蚀与防护 [M]. 化学工业出版社, 2006.

- [4] 吴国华, 孙明, 王玮, 等. 镁合金纯净化研究新进展 [J]. 中国有色金属学报, 2010, 20 (6): 1021-1031.
- [5] 万朋, 范晓明, 胡寿玉, 等. Fe对镁合金性能的不良影响及其对应措施 [J]. 铸造设备研究, 2008 (1): 5.
- [6] Pierre D, Peronnet M, Bosselet F, et al. Chemical interaction between mild steel and liquid Mg-Si alloys [J]. Materials Science and Engineering: B, 2002, 94 (2/3): 186-195.
- [7] Pierre D, Bosselet F, Peronnet M, et al. Chemical reactivity of iron base substrates with liquid Mg-Zr alloys [J]. Acta materialia, 2001, 49 (4): 653-662.
- [8] K. Humberstone. Method of forming crucibles for molten magnesium: US, 4,424,436 [P]. 1984-01-03.
- [9] K. Humberstone. Crucibles for molten magnesium and method of forming: US, 06/220741 [P]. 1982-10-12.
- [10] Leland J D. Method for protecting austenitic stainless steels from solvent attack by molten magnesium by forming crucible and crucible: US, 19910757279 [P]. 2025-08-18.
- [11] Ditze A, Scharf C. Recycling of magnesium [M]. Ditze & Scharf, 2008.
- [12] 李德臣, 朱家琛. 无镍耐热蚀炼镁坩埚 [J]. 铸造技术, 2005, 26 (3): 3.
- [13] 陆树荪. 有色铸造合金及熔炼 [M]. 国防工业出版社, 1983.
- [14] 陈虎魁, 刘建睿, 沈淑娟, 等. 熔炼镁及镁合金用坩埚材料化学稳定性的热力学分析 [J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34 (12): 1921-1925.
- [15] 樊静波, 王鸿泉, 虎恩典, 等. 炼镁还原罐制造技术的现状与发展 [J]. 机械工程师, 2003 (1): 3.
- [16] 彭德林, 邢大伟. 坩埚涂料的研制与使用 [J]. 特种铸造及有色合金, 1999 (S1): 101-102.

- [17] Mirković D, Schmid-Fetzer R. Directional solidification of Mg–Al alloys and microsegregation study of Mg alloys AZ31 and AM50: Part I. Methodology [J] . Metallurgical and Materials Transactions A, 2009, 40 (4) : 958–973.
- [18] 王栓强. 熔镁铁质坩埚材料低碳钢腐蚀与防护的研究 [D] . 西北工业大学, 2007.
- [19] 周雪峰, 林钺, 崔荣静, 等. 一种感应加热中性盐浴在低碳钢表面渗铝的方法: CN, 201710153345.4 [P] . 2025–08–18.
- [20] 刘建睿, 王栓强, 黄卫东. 碳钢坩埚表面渗铝复合涂层 [J] . 复合材料学报, 2011 (6) : 189–193.
- [21] Wang H J, Sun S P, Li X P, et al. Effect of silicon on interfacial reaction and morphology of hot-dip aluminizing [J] . Journal of Materials Research and Technology, 2022 (20) : 3723–3734.
- [22] Prasanthi T N, Sudha C, Reddy P S. Hot dip aluminization of 304L SS and P91 ferritic–martensitic steel–Comparison of interface morphology and growth kinetics of reaction zones [J] . Surface and Coatings Technology, 2022 (440) : 128465.
- [23] 黄健康, 何翠翠, 石玓, 等. 铝/钢异种金属焊接接头界面Al–Fe金属间化合物生成及其热力学分析 [J] . 吉林大学学报 (工学版), 2014, 44 (4) : 1037–1041.
- [24] 邹存柱. Fe/Al异质金属组配接头界面反应行为及力学性能研究 [D] . 大连理工大学, 2022.
- [25] Dai J, Zhang J, Jiang B, et al. Interfacial reaction between AZ91D magnesium alloy melt and mild steel under high temperature [J] . China Foundry, 2024, 21 (2) : 159–167.

Effect of Hot-Dip Aluminizing on the Interfacial Reaction between 20 Steel and AZ91D Magnesium Alloy

Zhou Rui¹ Guo Zhenai¹ Jiang Qihong¹ Dai Jiahong¹

Zheng Xianhui² Ying Xianchuan²

1. School of Materials Science and Engineering, Yangtze Normal University,

Chongqing;

2. Chongqing Nanfu Aluminum Co., Ltd., Chongqing

Abstract: To address the issue of crucible corrosion by magnesium alloys during melting, this study investigated the effect of hot-dip aluminizing on the interfacial reaction between 20 steel and AZ91D magnesium alloy using scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). Experimental results revealed that while no distinct reaction layer formed at the interface between the AZ91D magnesium alloy melt and 20 steel, the bonding was intimate. Furthermore, the Al_5Fe_2 compound layer formed on the hot-dip aluminized 20 steel surface exhibited no significant interfacial reaction with the AZ91D melt. Consequently, the Al_5Fe_2 layer effectively protects the 20 steel substrate.

Key words: Hot-dip aluminizing; 20 steel; AZ91D magnesium alloy; Interface