

钢中元素对钢结构件热镀锌的影响

孔 纲, 卢锦堂, 陈锦虹, 许乔瑜, 眇润舟

华南理工大学材料学院, 广州 510640

摘要:综述了热镀锌层组织形貌特点及生长动力学, 以及钢中元素(C、Si、P、S、Mn、V、Nb、Ti、Al、Cr、Ni等)对Fe-Zn反应的影响。研究表明:热镀锌时, ζ 相在Fe/Zn界面优先形核生长, δ 相是紧随着 ζ 相在由Fe/ ζ 相界面上形成, 而 Γ 相要经过一定时间的孕育期才形成。Fe-Zn合金相层的生长动力学符合经验公式 $d = Ct^n$ 。钢中元素C、Si或P均促进Fe-Zn反应, 尤其以Si的影响最显著, S则无影响。钢中一定含量的合金元素Mn、Cr或Ni会促进镀层生长, 而Ti、V或Nb对钢结构件热镀锌基本无影响。故对不同成分的钢材应采用不同的热镀锌工艺。

关键词:热镀锌; Fe-Zn反应; 元素

中图分类号:TG174.443 文献标识码:A 文章编号:1002-6495(2004)03-0162-04

REVIEWS ON EFFECT OF STEEL COMPOSITION ON BATCH HOT DIP GALVANIZING

KONG Gang, LU Jin-tang, CHEN Jin-hong, XU Qiao-yu, SUI Run-zhou

Institute of Material Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China

ABSTRACT: This paper reviews the microstructure, morphology and growth kinetics of galvanized coatings, and a critical appraisal of the effect of elements in steel (C, Si, P, S, Mn, V, Nb, Ti, Al, Cr, Ni, etc) on the interaction between iron and molten zinc is also included. It shows that during hot dip galvanizing, the nucleation and growth of the Fe-Zn phases occurs at the interface beginning with ζ phase layer, then followed by δ phase layer, and Γ phase layer formed after some incubation time. The kinetics of Fe-Zn alloy layer growth follows conventional empirical equation: $d = Ct^n$. Certain elements such as C, Si, or P in steel will promote the Fe-Zn reaction, especially Si, but S has no effect on the reaction. The alloying elements like Mn, Cr or Ni in steel will accelerate the Fe-Zn phase layers growth, while Ti, V, or Nb in steel has no effect on it. So the technology of hot dip galvanizing should be adjusted with the different composition of steel.

KEY WORDS: hot dip Galvanizing; Fe-Zn interaction; elements

热镀锌时, 钢基中的Fe与液相Zn会发生反应而生成一系列合金相层。钢中的合金元素和杂质元素对Fe在锌浴中的反应活性及其后所获镀层的组织结构与性能均可能产生影响。因此, 研究热镀锌过程中钢中元素的影响对提高钢铁热镀锌质量是大有裨益的。本文对国外有关研究进行了综述, 为热镀锌研究者开展新的研究方向、以及热镀锌生产厂家针对不同成分钢铁原材料采取适当的热镀锌生产工艺提供参考。在探讨钢中元素的影响之前, 首先要了解钢结构件浸入锌浴中Fe-Zn反应的情况。

1 热浸镀锌时的Fe-Zn反应

1.1 热镀锌层的组织形貌及Fe-Zn合金相

钢铁热镀锌所获得的镀层是由一系列Fe-Zn合金相层组成的。对于工业纯铁及低碳钢, 在常规热镀锌温度450℃下, 所获得的典型热镀锌层组织由Fe基起依次为:饱和Zn的 α -Fe、Zn-Fe金属间化合物 Γ 、 δ 和 ζ 相层以及自由锌层 η 相, 其规律完全符合Fe-Zn二元相图^[1,2]。

η 相: 含饱和Fe约0.03mass% (质量分数, 下同)的锌固溶体, 该相层位于热镀锌层的最外层, 当它保持连续时, 则镀锌层表面呈现光亮的锌金属光泽的颜色。

ζ 相(FeZn₁₃): 大约含铁5~6%, 属单斜晶系。

在热镀锌层中, ζ 相位于自由锌 η 相与 δ 相层之间。钢铁浸入 450℃ 锌浴中, ζ 相首先在 α -Fe/液相 Zn 界面上形核并长大, 这是由于 Fe 浸入 Zn 中, Fe 基可与含约 6% Fe 的 Zn 液达到亚稳平衡状态, 使基体表面附近适合 ζ 相晶核的产生^[3]; 另外, ζ 相的晶体结构比其它 Fe-Zn 合金相更简单, 也有利于它优先形核生长^[4]。 ζ 相脆性较大, 该相层过厚将会使镀层粘附性及抗变形能力降低。实际热镀锌操作中, 浸锌后的工件提升离开锌浴后至水冷之前 ζ 相仍在不断生长, 一旦其晶粒长到锌层表面, 使 η 相不连续, 露出 ζ 相的地方将失去锌的金属光泽而发暗, 使镀层外观产生色泽的差别, 这是产生灰暗镀层的根本原因。

δ 相(FeZn₁₀): 大约含铁 7~11.5%, 属六方晶系。在热镀锌过程中, δ 相是紧随着 ζ 相在由 α -Fe/ ζ 相界面上形成, 形核及生长速度均很快, 与 ζ 相相似, 在很短时间内即可形成连续相层。以往将 δ 相分成 δ_P 相及 δ_K 相, 这是由于在较长镀锌时间(比如浸锌 3 小时)及较高镀锌温度(470℃ 或更高)下, δ 相具有两种形貌, 在富锌一侧为栅栏状, 称为 δ_P 相; 在富铁一侧为密堆状, 称为 δ_K 相。两种形貌均具有相同的晶体结构^[5], 故现在均统称为 δ 相。 δ 相具有较高的显微硬度, 且塑性较好。

Γ 相(Fe₃Zn₁₀): 大约含铁 23.52~28%, 属体心立方点阵结构。在热镀锌层中, Γ 相是位于铁基与 δ 相之间很薄的一层(仅 1 μm~2 μm)。高倍观察可以发现, 它还包含了一个 Γ_1 相(Fe₅Zn₂₁), 大约含铁 17~19.5%, 属面心立方点阵结构, Γ_1 相在 Γ 相与 δ 相之间形成一个连续层, 它具有最高的微观硬度。故通常所说的热镀锌层中的 Γ 相实际包括了 Γ_1 相和 δ 相两个相层。在热镀锌过程中, Γ_1 相要经过一定时间的孕育期才形成。

1.2 Fe-Zn 合金相生长动力学

镀层中的每相随镀锌温度及时间的不同表现出不同的生长动力学特点, 影响着总的相变动力学特点。为评价热镀锌时 Fe-Zn 合金相层的生长动力学过程, 通常采用下面经验公式^[2]:

$$d = Ct^n \quad (1)$$

式中 d 为镀锌时间为 t 时的合金层厚度, C 为生长速率常数, n 为生长速率时间指数。

n 的大小可显示所研究合金层的生长动力学控制类型, 当 n 为 0.5 时, 新相的形成速率主要受扩散速率控制, 而且新相的前沿浓度是固定不变的, 呈现抛物线规律生长; 当 n 为 1.0 时表示扩散过程中界面反应速率为控制因素, 合金层生长与时间呈直线

表 1 镀锌层各相生长速率时间指数 n 值测定结果

序号	镀锌时间	镀层中 Γ 相	镀层中 δ 相	镀层中 ζ 相	镀层	数据来源
1	> 1 h	0.25	0.65	0.35	0.55	Allen ^[2]
2	> 1 h	0.23	0.49	0.36	0.43	Onishi et al ^[6]
3	< 300 s	0.24	0.51	0.32	0.35	Jordan et al ^[3]

关系。表 1 为不同研究者对镀锌层中各相生长速率时间指数 n 测定结果。从表中可以看出, 各相的 n 值都显示合金相的生长基本处在抛物线性(或更低)范围。表 1 中数据 1 和 2 表明, δ 相层与整个镀层的 n 接近; 而数据 3 中镀层总的 n 值却与 ζ 相层的 n 值接近, 这说明总的生长速率主要取决于镀层中占主导地位的合金层生长情况。当热浸锌时间较短(如 < 300 s)时, ζ 相层的生长占主导; 而长时间浸锌(如 > 1 h)时, 则 δ 相层的生长占主导。

2 钢中元素对热镀锌层的影响

2.1 碳(C)

碳是钢中不可缺少的元素, 不同的含碳量获得不同性能的钢材。一般来说, 热镀锌过程中, 钢中 C 含量升高会令 Fe-Zn 反应剧烈而使 Fe-Zn 合金层的生长速率增大。Galdman 等人^[7]研究了含 C 量 0.1%~0.5% 钢在 430℃~450℃ 下所获热镀锌层, 发现当钢中 C 含量由 0.1% 升高至 0.5%, 能显著提高公式(1)中的 n 值; 另外, 随镀锌温度升高, 含 C 量低的钢 n 值下降, 而高含 C 量(0.5% C)钢的 n 值保持不变, 这种高含 C 量钢的合金层生长速率较快, 所获镀层较厚。微观分析表明, C 浓度的提高会促进 ζ 相的生长而抑制 δ 相的生长, 当 C 浓度达到 0.5% 时, δ 相层几乎完全被抑制而整个镀层基本由 ζ 相组成。

碳对 Fe-Zn 反应的影响不仅取决于钢中碳的浓度, 还取决于钢中的碳以何种形式存在以及分布的均匀程度。工业纯铁在渗碳后 Fe-Zn 反应变得缓慢, 表明渗碳体较铁素体更稳定^[8], 与锌更难反应。如果有大的碳化物颗粒位于钢基表面时, 会因与锌不发生反应而漏镀。如果碳以石墨或回火马氏体的形式存在, 对 Fe-Zn 反应没有什么影响^[9]。但如果碳存在于球状或层片状珠光体中, 会增加 Fe-Zn 反应的速率。渗碳体本身难与锌反应, 而当它作为组成珠光体的一部分, 珠光体钢却使 Fe-Zn 反应加剧, 其原因尚不清楚。有人认为是珠光体的这种层片状或球状结构会使钢基表面出现许多凹入面而增加

了 Fe-Zn 反应面积;另外有人认为,珠光体中部分粗大 Fe_3C 颗粒与锌反应转化为 Fe_3ZnC 颗粒,使钢基表层破裂而提高 Fe-Zn 扩散反应的速率。这种说法可以解释均匀弥散于马氏体中的渗碳体对 Fe-Zn 反应无影响的现象^[2]。

2.2 硅(Si)

在正常镀锌温度 450℃ 下,当钢中 Si 含量低于 0.03% 时,随着 Si 含量的增大,Fe-Zn 反应活性虽然增加但仍可获得正常组织;当 Si 含量增加至 0.06~0.1% 范围以及大于 0.3% 时,Fe-Zn 反应活性急剧增大,出现活性峰值,这种现象称为 Sandelin 效应^[10],处于该 Si 含量范围的钢(通常称为活性钢)热镀锌时 Fe-Zn 合金 ζ 相层异常生长,出现灰暗、粘附性差的超厚镀层。随着现代炼钢工业的发展以及连续铸钢技术普遍采用,以 Si 为脱氧剂的镇静钢和半镇静钢($\sim 0.1\%$ Si)大量出现;另外,在钢结构件中广泛采用的低合金高强度钢中也常常添加 Si($\sim 0.55\%$ Si 或以下)来增加钢的强度。因此,活性钢热镀锌已成为热镀锌工业必须解决的一大难题。

关于 Si 对 Fe-Zn 反应影响的研究一直备受关注,其作用机理至今仍未能有较满意的解释。Kozdras 等人^[11]总结了以往的研究成果^[12~15],提出了活性钢镀层生长机理的模型。该模型是以镀层中的 Γ 相因钢基中的 Si 含量变化而发生变化为基础建立的。由于 Γ_1 相层中 Si 的溶解度远低于 Γ 相,这将阻碍钢中 Si 经 Γ 相层、 Γ_1 相层向外扩散。当钢中 Si 含量超过 0.035% 后, Γ 相层变得不稳定,由原来的紧密柱状晶薄层变成散布于 Γ_1 相层中的细小颗粒,使恰好位于 Γ_1/δ 界面上的 Γ 相颗粒中的 Si 可向外扩散。随着 Fe-Zn 扩散的进行,钢中 Si 通过这种方式在 Γ_1 相层中形成一个 Si 的扩散通道,将 Si 释放至 δ 相层中。电子探针分析表明, δ 相中可溶解大约 1at% Si, ζ 相中几乎不溶解 Si。故钢基表面释放的 Si 只可能溶入 δ 相或生成 FeSi 颗粒。然而, ζ 相的生长将消耗部分的 δ 相,含 Si 的 δ 相转变成 ζ 相时会将 Si 排斥至 ζ 相晶界处。根据 Borhan-Tavakoli 研究的结果^[16], $\zeta + \text{Si}$ 将发生反应生成 $\text{FeSi} + \text{液相 } \eta$ 。故 ζ 相晶界处因 Si 的存在而很容易发生液相锌的渗入反应,使 Fe-Zn 反应速度大大加快。实验也发现, Γ 相失稳时对应出现了破碎的($\zeta + \eta$)组织,该模型较好地解释了钢中约 0.1% Si 对 Fe-Zn 反应的作用机理,但未能解释钢中硅量更高的情况。

Foxt 等人^[4]在对镀锌组织形貌观察及动力学生长的研究基础上,提出了一个较全面解释 Si 对镀层生长作用机理的模型。根据 Fe-Zn-Si 三元相

图, ζ 相不能与富 Si 锌浴达成二元相平衡,因此,随着钢中 Si 含量升高, ζ 相能否在基体上形核取决于基体表面附近是否存在一层含饱和 Si 的液相层。当钢中 Si 含量较低时,不足以影响? 相在基体表面形核生长,则可获得正常组织镀层,生长动力学为抛物线生长,生长速率时间指数 n 接近 0.5;随着钢中 Si 含量接近或大于 0.06% 时,由于钢基表面附近的液相中 Si 富集,使 ζ 相只能在远离基体表面的地方形核,于是在基体与 ζ 相间形成了一层富 Si 液相层而成为 Fe 的快速扩散通道,使 ζ 相生长方式接近线性生长,随后该液相层转变为 δ 相,Fe-Zn 反应减缓,过量的 Si 溶解在 δ 相;如果钢中 Si 含量增加至约 0.20%,在铁基与 ζ 相间也会形成富 Si 液相层,但由于液相层中的 Si 浓度高而使 FeSi 更易析出,该液相层迅速固化成($\delta + \text{FeSi}$)两相混合物,线性生长时间很短,故镀层超厚现象不严重;当 Si 含量大于 0.3% 时,由于钢基附近 Si 浓度很高而使 ζ 相在更远离基体的地方形核生长,同时,由于($\delta + \text{FeSi}$)两相混合物的迅速形成,阻碍了 ζ 相平行于 Fe/Zn 反应界面方向的生长,而使 ζ 相在垂直于 Fe/Zn 反应界面方向的生长更容易, ζ 相不能形成连续相层,镀层超厚。虽然该模型较好地阐述了 Si 含量在 0.06~0.1% 范围以及大于 0.3% 时的不同作用机理,并通过 Fe(固)-Zn(气)扩散实验^[15]间接论证了该模型,但富 Si 液相层的存在尚未有直接的实验观察证明。有关钢中 Si 对 Fe-Zn 反应的作用机理尚待进一步研究。

2.3 磷(P)和硫(S)

P 对 Fe-Zn 反应的影响与 Si 类似,微量的 P 能促进了 ζ 相的异常生长同时抑制 δ 相生长,使 ζ 相晶粒粗大。当 P 在基体表面或生长的 Fe-Zn 合金层中偏析,会造成 ζ 相的逆发形成^[7]。Richard 等^[17]研究发现,当钢中 Si 含量 < 0.05%,尚未处于 Sandelin 峰的范围内时,若此时钢中 P 含量 > 0.03%,也会产生超厚镀层。Pelerin 等^[18]研究了 Si 与 P 的复合作用,460℃ 下产生正常热镀锌层的临界条件应该是:若 Si 含量小于 0.04% 时,则 Si + 2.5P 应小于 0.09%。钢中 S 含量达 0.091% 对 Fe-Zn 反应及镀层连续性仍无明显影响^[7]。

2.4 合金元素

为改变钢的性能,常常会在钢中添加一些合金元素,如 Mn、Ti、V、Nb 等。当钢中 Mn 含量大于约 1.3%,将提高镀层生长速率,促进 ζ 相的生长。Ti、V、Nb 等对钢结构件热镀锌基本无影响^[2]。但对于连续热镀锌,当锌浴中加入铝后,钢中含 Ti、V、Nb

等元素会促使 FeAl 阻挡层的破裂而使锌浴中的铝效应过早失去作用, 其原因是由于这些元素有细化晶粒的作用, 使钢基表面晶界增多, 钢基表面晶界处是 Zn 扩散通过 FeAl 阻挡层的快速通道^[19]。钢中 Al 含量较高时会减缓 Fe-Zn 反应速度; 钢中含大于约 11% Cr 或 5% Ni 均会促使镀层线性生长; 而钢中 Mo 含量较低时, 会促进 Fe-Zn 反应, 但随着 Mo 含量升高, 这种促进作用减弱, 当 Mo>0.5% 后, 反而会减缓 Fe-Zn 反应^[2]。

2.5 气体

钢中气体的效应一直未被关注。钢中氮气含量达 0.02% 仍对 Fe-Zn 反应无明显影响; 钢中含氧若以氧化物形式出现, 会引起过厚镀层的产生; 钢中含氢, 通常是由于酸洗过程产生, 将在镀锌时逸出, 引起合金层破裂而增加 Fe-Zn 反应速率^[2]。

3 结束语

钢材的成分是能否获得良好镀锌质量的先决条件。因此, 国外热镀锌标准对钢材成分的影响进行了说明, 如美国标准 ASTM A385《提高镀锌(热镀)质量的标准实施办法》中指出:“钢材中的某些元素会影响镀锌层的结构。当 C 含量超过约 0.25%, P 超过约 0.05% 或 Mn 超过约 1.3% 会产生异常组织结构的镀层, 而 Si 含量超过 0.05%, 影响更为显著。”

随着我国国民经济的迅速发展, 国内钢结构件热镀锌企业得到了空前的发展, 同时也面临着激烈的竞争, 提高热镀锌产品的质量成为企业发展存亡的关键。欧美、日本等等先进工业国家的普通镇静钢和低合金高强度钢系列中, 均有低硅($\leq 0.05\%$)的牌号, 这类钢材尤其适用于热镀锌, 而我国的钢铁标准中却没有相应的低硅牌号。对于需要进行热镀锌的钢结构件, 国内常用的钢材是 Q235 普碳钢及 Q345 低合金钢, 国家标准 GB/T700《普通碳素结构钢技术条件》和 GB/T1591《低合金高强度结构钢》对这两类钢材成分如 C、Mn、Si、P、S、V、Nb、Ti、Al、Cr、Ni 均作了详细规定。结合本文内容, 不难发现, 钢中 Si、P、Mn 的成分均可能处于促进 Fe-Zn 反应的范围, 尤其是 Si 对热镀锌不利的成分均可能出现在普碳钢及低合金钢中。因此, 热镀锌企业及用户都应对所需镀锌的钢材基本成分有清楚认识, 针对不同成分的钢材要采取不同的热镀锌工艺, 如 Si 含量约 0.1% 左右的钢材热镀锌, 通过添加合金元素如 Ni 可有效抑制镀层超厚的出现; 但对于高硅含量(Si>0.3%)钢材热镀锌, 目前仍无简单的方法来有效地抑制硅的影响, 只能采取添加合金元素提高锌

浴流动性、降低锌温、缩短浸锌时间、尽快水冷等抑制铁锌反应的多种措施尽量减少超厚、灰暗镀层出现, 有关这方面的研究还须进一步深入。

参考文献:

- [1] Marder A R. The metallurgy of zinc-coated steel [J]. Progress in Mater Sci, 2000, 45:191.
- [2] Mackowiak J, Short N R. Metallurgy of galvanized coatings [J]. Inter Metals Reviews, 1979, (1):1.
- [3] Jordan CE, Marder AR. Fe-Zn phase formation in interstitial-free steels hot-dip galvanized at 450°C, part I 0.00wt% Al-Zn baths[J]. J Mater Sci, 1997, 32(21):5593.
- [4] Focet J, Perrot P, Reumont G. Interpretation of the role of silicon on the galvanizing reaction based on kinetics, morphology and thermodynamics[J]. Scripta Metall Mater, 1993, 28(10):1195.
- [5] Gellings P J, de Bree E W, Gierman G. Synthesis and characterization of homogeneous intermetallic Fe-Zn compounds [J]. Z Metallkde, 1979, 70(5):312.
- [6] Onishi M, Wakamatsu Y, Miura H. Formation and growth kinetics of intermediate phase in Fe-Zn diffusion couples[J]. Trans JIM, 1974, 15:331.
- [7] Gladman T, Holmes B, Pickering F B. Some effects of steel composition on the formation and adherence of galvanized coatings[J]. J Iron and Steel Institute, 1973, 211(11):765.
- [8] Price G D S, Charles J A. Effects of microstructure and of protective coatings on the attack on steel by molten zinc[J]. J Iron and Steel Institute, 1973, 211(12):871.
- [9] Allen C, Mackowiak J. The application of the inert-marker technique to solid/solid and solid/liquid iron/zinc couples[J]. J Inst Met, 1962-63, 91:369.
- [10] Sandelin R W. Galvanizing characteristics of different types of steels[J]. Wire and Wire Products, 1940, 15:655.
- [11] Kozdras M S, Niessen P. Silicon-induced destabilization of galvanized coatings in the sandelin peak region[J]. Metallography, 1989, 22:253.
- [12] Horstmann D, Peters F K. The reactions between iron and zinc [C]. Proc 9th Inter. Galva. Conf., London: Industrial Newspapers Ltd., 1971. 75.
- [13] Sorensen O B, Maahn E. The influence of silicon on the reaction between iron and zinc[C]. 2nd Inter. ILZRO Galva Seminar, St. Louis, Missouri, ILZRO Publication (USA), 1976. 9. 1.
- [14] Lichti K A, Nissen P. The effect of silicon on the reactions between iron and $\zeta(\text{Fe}, \text{Zn}_{13})$ [J]. Z. Metallkde, 1987, 78:58.
- [15] Bretez M, Dauphin J Y, Focet J, et al. Phase relationships and diffusion paths in the system zinc vapour-iron silicon alloys at 773-973K[J]. Z. Metallkde, 1987, 78:137.
- [16] Borhan-Tavakoli A. Interaction de la phase ζ du système Fe-Zn, avec le silicium[J]. Trans JIM, 1985, 26:94.
- [17] Ricards R W, Clarke H, Goodwin F E. Analysis of galvanized coatings[C]. Proc. 17th Inter. Galva. Conf., Paris: ZDA, 1994. GC8/1.
- [18] Pelerian J, Hoffmann J, Leroy V. The influence of silicon and phosphorus on the commercial galvanization of mild steels[J]. Metall, 1981, 35:870.
- [19] Jordan C E, Marder A R. Effect of substrate grain size on iron-zinc reaction kinetics during hot-dip galvanizing[J]. Metall Mater trans, 1997, 28A:26832.