

锌浴加镍对热镀锌层组织的影响^①

卢锦堂 陈锦虹 许乔瑜 曾广亮 刘丽霞
(华南理工大学材料科学研究所, 广州 510641)

摘 要 利用 SEM 和 EPMA 研究了含 0.22% Si 钢板在含镍 0.3% 以下的几种锌浴中获得的镀层组织。研究表明: 当锌浴含镍大于 0.07% 时, ζ 相层变薄而晶粒细化, ζ 相柱状晶的晶间和 ζ 相前沿的 η 相中出现镍富集; 当锌浴中镍含量 $\geq 0.2\%$, 在 η 相中析出 $Zr-Fe-Ni$ 金属间化合物 Γ_2 相的晶粒。文中还根据 $Zr-Fe-Ni$ 三元相图, 探讨了锌浴加镍后镀层组织变化的原因。

关键词 热浸锌镍合金镀层 热镀锌 $Zr-Fe-Ni$ 化合物

用硅含量大于 0.05% 的钢热镀锌时, 由于铁锌剧烈反应令 ζ 相急剧生长, 往往形成超厚而粘附性差的镀层^[1]。由于钢铁工业普及连铸技术, 大量硅镇静钢的出现给热镀锌带来困难。七十年代以来曾提出过多种控制硅镇静钢镀层急剧生长的技术^[2, 3], 但只有八十年代中期发展起来的在锌浴中加镍的技术取得了广泛的工业应用。在锌浴中加入约 0.1% 的镍, 便能有效控制锌浴与硅镇静钢的反应, 得到厚度适宜、耐腐蚀性能和粘附性能较好的镀层^[3-6]。试验研究和生产实践表明, 镍量过低 ($< 0.06\%$) 时减薄镀层作用不明显, 过高则会生成较多的锌渣, 但对锌浴中含镍量不同时镀层组织的变化规律, 则极少见报道, 本文将对此进行研究。

1 实验方法

试样用 $50\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 的 Q215 钢板, 其主要的化学成份为 0.09% C, 0.37% Mn, 0.22% Si, 0.018% P, 0.017% S。

将 $Zr-2\% Ni$ 中间合金加入熔融锌中, 配制出试验用的锌浴, 其含镍量如表 1 所示。

热浸镀锌在置于坩锅电炉内的盛有 3 kg 锌浴的石墨坩锅中进行, 试样经除油, 除锈,

活化后镀锌, 锌浴温度 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, 浸镀时间 5 min, 提升速度 10 mm/s , 空冷 1 min 后水冷至室温。

表 1 试验用锌浴的含镍量 (%)

锌浴及相应 镀层编号	N00	N07	N12	N20	N30
锌浴含镍量	0.00	0.07	0.12	0.20	0.30

用柏氏试剂显示镀层组织, 用日本 JCSA-733 型扫描电镜和英国 8620 型电子探针仪分析镀层显微组织和微区化学成分。

2 实验结果

2.1 镀层和镀层中各相层的厚度

热浸锌镀层组织为由钢基起依次出现铁锌合金层 γ 相(极薄而不能分辨)、 δ 相($FeZn_7$)、 ζ 相($FeZn_{13}$) 和自由锌层 η 相, 锌浴加镍后, 镀层厚度和铁锌合金层、自由锌层厚度的变化如图 1 所示。当锌浴含镍为 0~ 0.12%, 镀层将随含镍量增加而减薄; 当锌浴含镍量大于 0.12%, 镀层随含镍量增加而增厚; 当含镍接近 0.3% 时, 镀层已厚于不含镍的镀层。铁锌合金层($\delta + \zeta$) 随含镍量增加而减薄, 减薄效果以含镍小于 0.12% 时明显; 大于 0.12% 时

① 收稿日期: 1996- 01- 15; 修回日期: 1996- 05- 21 卢锦堂, 49 岁, 副教授, 硕士

不明显。自由锌层(η)则随含镍量增加而一直明显增厚。

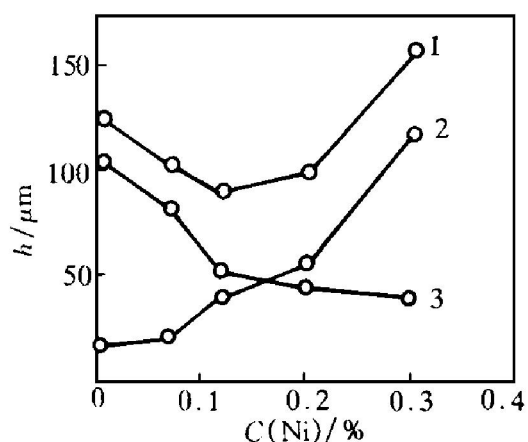


图1 镀层、铁锌合金层($\delta + \zeta$)和自由锌层(η)厚度(h)与锌浴含镍量($C(\text{Ni})$)的关系
(450 $^{\circ}\text{C}$, 5 min)

1—镀层; 2—自由锌层; 3—铁锌合金层

2.2 镀层组织

当锌浴不含镍, 镀层有较薄的 δ 层、 η 层和极厚的 ζ 层, ζ 层为粗大疏松的柱状晶, 见图2。当锌浴含0.07%镍, 镀层组织与不含镍镀层相似, 只是 ζ 层减薄了近20 μm ; 当锌浴含0.12%镍, 镀层组织有明显变化, ζ 相变为细小紧密的柱状晶, 镀层有明显减薄的铁锌合金层和较厚的 η 层, 见图3。当锌浴含0.20%镍, 与N12镀层相比, 主要是在较厚的 η 层中

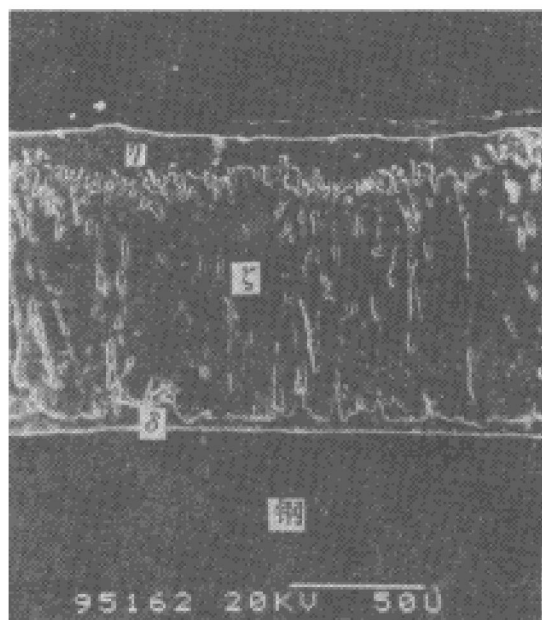


图2 N00 镀层的显微组织

出现第二相粒子; 随锌浴含镍增至0.

30%, η 相更厚而第二相粒子更多, 见图4。粒子尺寸约1~3 μm , 见图5。

2.3 镀层微区成分分析

由各镀层的电子探针 NiK_α 射线面扫描图象发现, 含镍镀层在 ζ 相晶界和 ζ 层前沿约10 μm 内的 η 相中, 以及 η 相中的第二相粒子均富集镍。

由表2可见, N07和N12镀层中 ζ 相晶内含镍量较低而晶界处则富集镍, 且随锌浴镍含

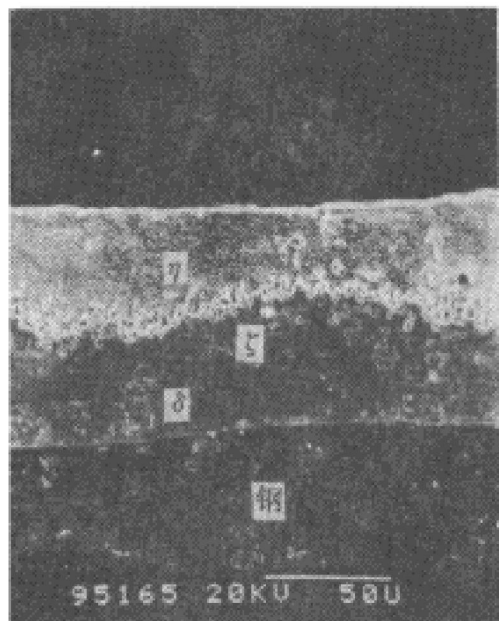


图3 N12 镀层的显微组织

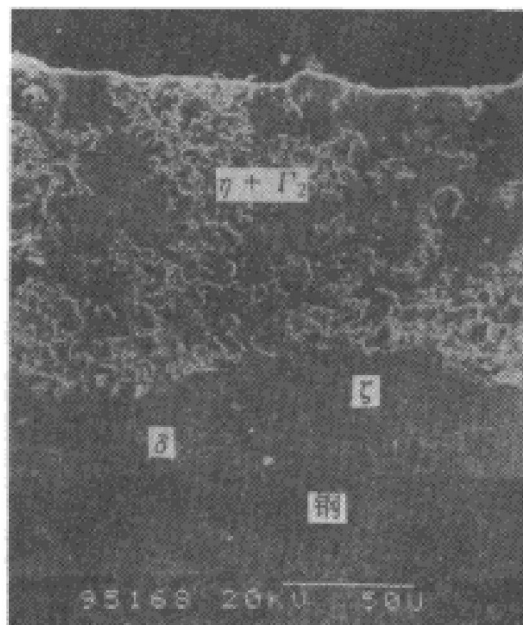


图4 N30 镀层的显微组织



图 5 N30 镀层的 η 相中的第二相粒子

表 2 N07, N12 镀层中 ζ 相晶内和晶界处的成分, EPMA(%)

元素	N07 镀层		N12 镀层	
	晶内	晶界处	晶内	晶界处
Zn	93.77	93.45	93.68	92.82
Fe	6.21	6.13	6.28	6.15
Ni	0.02	0.42	0.04	1.03

注：表中各数据均为 3~5 点分析结果的平均值。

量增高,晶内及晶界镍含量亦增高。

表 3 是对 N12 镀层中 η 相的点分析结果。1~4 为由 ζ 相前沿起向外,每两点相隔约 2 μm 的测定值;5,6 为靠近镀层表面处的测定值。由表 3 可见, ζ 相前沿的 η 相镍量达 1.5%~2% 左右,铁含量达 3%~5%,而近镀层表面处含镍接近镀浴含镍量,含铁则稍高于镀浴平均含铁量(热镀锌浴铁一般不超过 0.05%)。

表 3 N12 镀层中 η 相各处的成分, EPMA(%)

元素	ζ 前沿富镍区				近镀层表面处	
	1	2	3	4	5	6
Zn	95.32	94.62	92.78	92.92	99.70	99.78
Fe	3.19	3.58	5.27	5.07	0.15	0.11
Ni	1.49	1.80	1.95	2.01	0.15	0.11

表 4 是对 N20 和 N30 镀层中 η 相内的几处第二相粒子的点分析结果。由表 4 可见,粒

子的铁、镍含量均大于 3%,而铁、镍总含量均为 6.6%~6.8%。

表 4 N20, N30 镀层的 η 相中粒子的成分, EPMA(%)

元素	N20			N30		
	1	2	3	1	2	3
Zn	93.19	93.15	93.28	93.39	93.20	93.28
Fe	3.69	3.69	3.70	3.23	3.35	3.25
Ni	3.12	3.16	3.02	3.38	3.45	3.47

3 分析和讨论

3.1 Zn-Fe-Ni 相的生成及镍富集

目前,Zn-Fe-Ni 三元相图尚未精确地测定,但根据 Foote J^[7] 和 Chen Z W^[5] 近年提出的该三元相图的富锌角,分别见图 6(a)、(b),可作以下分析:

在镀锌温度 450 $^{\circ}\text{C}$ 下,含镍约 0.06% 以上的锌浴与 ζ 相共存是不稳定的,当 ζ 相中的铁溶解进入锌浴, ζ 相前沿的液相将进入 $\Gamma_2 + L$ 或 $\zeta + \Gamma_2 + L$ 相区(见图 6(b))。这两个相区的右下端点在约 0.06% 镍,0.02% 铁处;当镍、铁含量都超过该值时,便可生成 Γ_2 相。 Γ_2 相存在于一个很大的成分范围内,但在本研究的锌浴含镍量的情况下, Γ_2 相的成分应为 Fe+Ni=6.5%~7.0%(其中镍、铁含量分别不小于 1.2%~1.3%),即在图 6(a)中 AB 曲线上。

当锌浴含 0.2%~0.3% 的镍,通过 ζ 相中的铁向锌液扩散,令 ζ 相前沿液相含铁量与含镍量相当时,由对 Γ_2 与 L 两个平衡相粗略的分析可知: Γ_2 的成分为含镍、铁均 3.3% 左右,即图 6(a)中虚线与 AB 交点处;而且当液相含镍量增高, Γ_2 相含镍亦增高而含铁量降低,与表 4 中反映的规律相同。

当锌浴含镍 0.07%~0.12%,通过 ζ 相铁的扩散,锌浴成分只能处于 $\Gamma_2 + L$ 两相区的右下端点附近。用杠杆定律作定性分析可知,这时 Γ_2 相的量很少,因而生成的 Γ_2 相晶胚尚未长大到用 SEM 可以辨认的尺寸。其周围锌

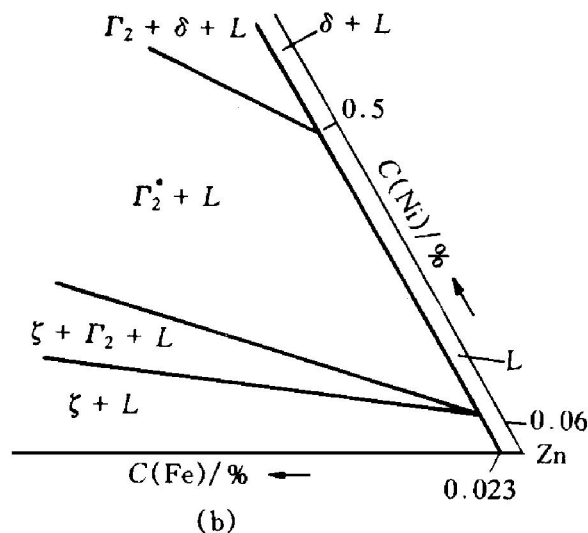
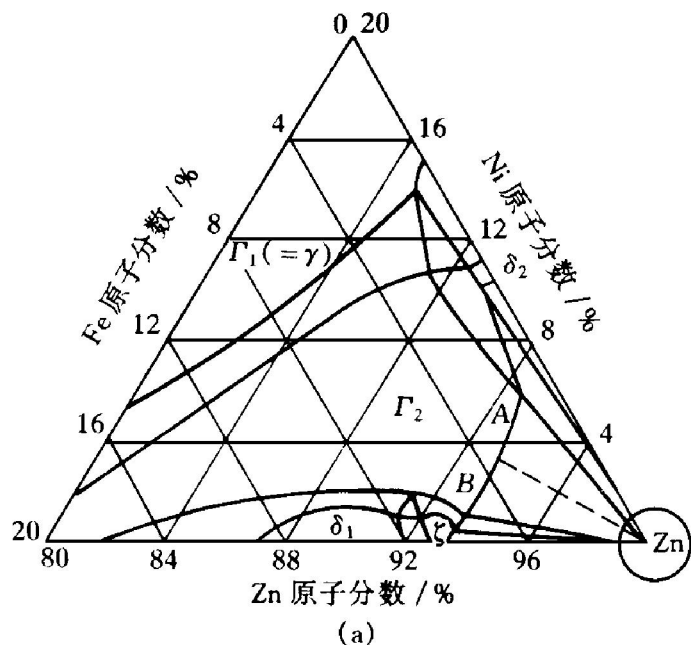


图6 450 °C时 Zn-Fe-Ni 三元相图的富锌角

浴由于镍、铁含量下降已接触 L 或 $\zeta + L$ 相区界面, 晶胚便停止生长。待通过扩散由远处锌浴补充镍, 由 ζ 相补充铁, 晶胚才重新生长或生成新的晶胚, 结果在 ζ 相前沿留下细小弥散的 Γ_2 相。虽然在 SEM 下难以辨认, 但 EPMA 分析时, 该区域出现镍、铁富集。类似的过程还可发生于 ζ 相的柱状晶的间隙处, 使该处有较高的平均含镍量。

3.2 镀层组织的变化原因

由于 Γ_2 相生成于 ζ/L 界面, 阻滞 ζ 与 L 之间的锌、铁互扩散, 因而降低 ζ 相层的生长速度, 使其较薄而组织致密。在本研究的镍含量范围, 随镍含量增加, Γ_2 相阻滞 ζ 层生长的作用不断增加, 令铁锌合金层不断减薄。

η 相层厚度随锌浴含镍量增加而增加有两个原因: 镀件从锌浴取出后至水冷前仍处于较高温度, ζ 相仍可不断生长而消耗自由锌层, 含镍镀层由于 ζ 相生长较慢, 故留下较厚的自由锌层, 当锌浴含镍量 $\leq 0.12\%$ 时, 这是自由锌层变厚的主要原因; 当锌浴含镍 $\geq 0.20\%$, 由于 ζ 相前沿液相析出大量 Γ_2 固相粒子, 镀件表层的锌液粘度变大, 在镀件从锌浴中提升过程中较难沿试样表面流下, 凝固后便留下较厚的含 Γ_2 粒子的自由锌层。

4 结论

用含 0.22% Si 的低碳钢板在含镍锌浴中浸镀获得的镀层组织变化规律如下:

(1) 当锌浴含镍大于 0.07%, ζ 相层变薄而晶粒细化, ζ 相柱状晶的间隙和 ζ 相前沿的 η 相中出现镍富集。

(2) 据三元相图分析, 镍富集是由于生成细小的 Zn-Fe-Ni 三元化合物 Γ_2 相, 它聚集在 ζ 相界面而抑制了铁锌扩散和 ζ 相的生长。

(3) 当锌浴含镍 0.20% ~ 0.30%, 这种 Γ_2 相长大成 SEM 可辨认的晶粒而滞留在镀层的 η 相自由锌层中并使自由锌层变厚, Γ_2 粒子的典型成份为含约 3.0% ~ 3.5% Ni, 3.2% ~ 3.7% Fe。

参考文献

- 1 Mackowiak J, Short N R. Inter Metals Reviews, 1979, (1): 1- 19.
- 2 Daryl E. Metals Handbook, Vol 5, 9th edition. Ohio: ASM, 1982: 323- 332.

(下转 100 页)

HOT EXTRUSION BEHAVIOR OF 2091 Al-Li ALLOY

Zhang Siqi, Shen Jian*, Zhang Xinmin, Yin Zhiming, Lu Bin

Department of Materials Science and Engineering,

Central South University of Technology, Changsha 410083

* *Beijing General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088*

Zhou Wenbiao, Wang Xueshu

Northeast Light Alloy Fabrication Plant, Harbin 150060

ABSTRACT Dynamic recovery and dynamic recrystallization of 2091 Al-Li alloy tube during hot extrusion were studied. The relationship between extrusion processing parameters and subgrain size was demonstrated by introduction of temperature-compensation strain rate Z and linear regression. The results showed that both dynamic recovery and dynamic recrystallization are main restoration mechanism of hot extrusion of the alloy, however, dynamic recrystallization can only be activated under some conditions; temperature is the most sensitive parameter to the subgrain size of the alloy.

Key words Al-Li alloy hot extrusion recovery recrystallization

(编辑 朱忠国)

(上接 90 页)

3 Porter F C, Stoneman A M, Thichorpe R G. *Trans IMF*, 1988, 66(1): 30.

4 F. Lynch Richard. *J of Metals*, 1987, 39(8): 39- 41.

5 Chen Z W, Kennon N F, See J B, Barter M A. *J of Metals*,

1992, 44(1): 22- 26.

6 See J B, In *Proc 2nd Asian Pacific General Galvanizing Conf*, Kobe: JGA, 1994, 58- 62.

7 Foct J, Reumont G, Dauphin J Y, Perrot P. In: *Proc Inter Conf on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet*. Tokyo: JISI, 1989: 443- 448.

INFLUENCE OF ADDING Ni IN ZINC BATH ON THE MICROSTRUCTURE OF HOT DIP GALVANIZED COATING

Lu Jintang, Chen Jinhong, Xu Qiaoyu, Zeng Guangliang, Liu Lixia

Institute of Materials Science,

South China University of Technology, Guangzhou, 510641

ABSTRACT The microstructure of hot dip galvanized coatings of the steel sheet containing 0.22% Si by dipping in several zinc baths containing 0~ 0.3% Ni was studied by using SEM and EPMA. The result showed that, adding 0.07~ 0.12% Ni into the zinc bath, the ζ layer is thinned and the ζ crystal is fined, Ni is rich in the boundary of the columnar crystal of ζ layer and in the η phase in front of the ζ layer. Adding equal to or greater than 0.20% Ni into the zinc bath, some particles of $Zn-Ni-Fe$ intermetallic compound are precipitated in the η layer. The reason that the coating microstructure is changed after adding Ni into the zinc bath is also discussed according to $Zn-Ni-Fe$ ternary diagram.

Key words hot dip Zn-Ni alloy coating hot dip galvanizing Zn-Ni-Fe compound

(编辑 李克敌)