

## 钴对含硅钢镀锌层的组织和生长动力学的影响

李发国<sup>1,3</sup>, 尹付成<sup>1,3</sup>, 苏旭平<sup>1,2</sup>, 李智<sup>1,3</sup>

(1. 湘潭大学 机械工程学院, 湘潭 411105;

2. 江苏工业学院 材料科学与工程学院, 常州 213164;

3. 湘潭大学 材料设计及制备技术湖南省重点实验室, 湘潭 411105)

**摘要:** 利用扫描电镜及波谱, 研究锌浴中的钴对 Q235 和 Q345 钢热浸镀锌层组织及其生长动力学的影响。结果表明: 锌浴中含 0.075%(质量分数)钴时, 能完全抑制 Q235 镀层组织发生硅反应性; 而对于 Q345, 则需要在锌浴中加入 0.3%钴才能部分抑制硅反应性; 在锌浴中加入少量的钴后, 镀层组织中疏松  $\zeta$  层转变成与液相直接接触的富钴  $\zeta$  相和由消耗  $\delta$  相生成的致密  $\zeta$  相; 致密的  $\zeta$  相层阻止液相和  $\delta$  相的直接接触; 富钴  $\zeta$  相可容纳大约 0.25% Si, 避免在固-液界面产生硅的富集, 液相通道消失, 从而抑制含硅钢热浸镀锌过程中硅反应性的产生。

**关键词:** 钴; 热浸镀锌; 硅反应性

**中图分类号:** TG 174.443

**文献标识码:** A

## Effect of Co on microstructures and growth kinetics of galvanizing coating on Si-containing steel

LI Fa-guo<sup>1,3</sup>, YIN Fu-cheng<sup>1,3</sup>, SU Xu-ping<sup>1,2</sup>, LI Zhi<sup>1,3</sup>

(1. School of Mechanical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China;

3. Key Laboratory of Materials Design and Preparation Technology of Hunan Province, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

**Abstract:** The effect of Co in Zn bath on the microstructures and growth kinetics of hot-dip galvanized coating on Q235 and Q345 steels were investigated by scanning electron microscopy and wave dispersive spectroscopy (SEM-WDS). The results show that adding 0.075% (mass fraction) Co into the Zn bath can completely inhibit the silicon reactivity in the galvanized coating on the Q235 steel. But for the Q345 steel, to inhibit the silicon reactivity, 0.3% Co should be added into the Zn bath. The loose  $\zeta$  layer is transformed into the Co-rich  $\zeta$  layer contacted directly with the liquid phase and the compact  $\zeta$  layer formed by consuming  $\delta$  phase after adding a small amount of Co into the Zn bath. The compact  $\zeta$  layer can prevent the direct contact between the liquid phase and the  $\delta$  phase. The solubility of Si in the Co-rich  $\zeta$  phase, which is about 0.25%, can avoid the enrichment of silicon at the boundary between the coating and the liquid, and the liquid channel vanishes. This restrains the silicon reactivity during the hot-dip galvanizing of the Si-containing steel.

**Key words:** cobalt; galvanizing; silicon reactivity

热浸镀锌是钢铁防腐的主要措施之一, 该工艺简单, 性价比较高。热浸镀锌按照不同工艺可分为如下两类: 连续镀锌和一般(批量)镀锌, 其中一般镀锌是

将已经加工好的钢铁结构件单件或批量浸入熔融的锌浴中进行浸镀<sup>[1]</sup>。虽然热浸镀锌的历史已经超过一个世纪, 但含硅钢的热浸镀锌在理论和技术上仍然是一

个挑战。在一般热浸镀锌过程中由于硅反应性<sup>[2]</sup>使得镀层表面灰暗、镀层过厚、粘附性差, 严重影响镀层的外观质量, 同时也增加锌耗和镀锌成本。

针对上述问题, 科研工作者和镀锌技术人员开展大量工作。在应用方面, 国内外解决这一问题采取的主要措施是在锌浴中加入微量合金元素, 其中最主要的添加元素为 Ni<sup>[3-4]</sup>、Ni-Bi<sup>[5]</sup>、Ti<sup>[6]</sup>和 Mg<sup>[7]</sup>等, 但目前这种方法只适用于含硅量较低的钢铁的热浸镀锌。另外一种方法是提高浸镀温度<sup>[8-11]</sup>, 避免 ζ(FeZn<sub>13</sub>)相的产生, 但该方法会直接导致浸镀设备寿命的缩短。在基础理论方面, 围绕硅反应性产生的机理, 许多研究者进行大量研究。最近卢锦堂等<sup>[12]</sup>采用预镀纯铁以及李智等<sup>[13]</sup>采用扩散偶方法, 研究硅反应性产生的过程。根据最新的研究成果, 苏旭平等<sup>[14]</sup>利用扩散通道理论, 提出最新的硅反应性机理。认为其根本原因是硅在 ζ 相中的溶解度几乎为零, 含硅钢镀锌时, 在相界产生硅的富集, 扩散通道切割, 在固-液界面前沿形成了液相通道, 导致液相与 δ 相快速生长。根据这一机理, 如果能增加 Si 在 ζ 相中的溶解度, 减少硅的富集, 则有利于抑制硅反应性的产生。

本文作者通过在锌浴中加入一定量的钴, 利用 SEM-WDS 分析镀层组织和成分分布, 研究钴对含硅钢在热浸镀锌中硅反应性的抑制作用。希望能开发出既能抑制硅反应性又能提高镀层耐腐蚀性的新型热镀锌合金浴, 该工作对于硅反应性的控制及机理研究具有重要意义。基体材料选用 Q235 和 Q345 钢, 这是两种广泛用于输电线路电力铁塔、桥梁、船舶等建设上的低合金结构钢。目前尚未发现钴对热浸镀锌组织和性能影响的报道。

# 1 实验

镀锌试样为 Q235 和 Q345 角钢, 其化学成分如表 1 所列, 将其线切割为 10 mm×10 mm×2 mm 的钢片。

表 1 Q235 和 Q345 钢的化学成分  
Table 1 Chemical compositions of Q235 and Q345 steels (mass fraction, %)

| Steel grade | C         | Mn        | Si        | V         |
|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Q235        | 0.12~0.20 | 0.30~0.70 | 0.20~0.30 |           |
| Q345        | 0.18~0.20 | 1.00~1.60 | 0.30~0.40 | 0.02~0.15 |

| Steel grade | Nb          | Ti          | S      | P      |
|-------------|-------------|-------------|--------|--------|
| Q235        |             |             | <0.045 | <0.045 |
| Q345        | 0.015~0.060 | 0.020~0.200 |        |        |

采用 99.995 % 锌锭和 99.99 % 钴粉分别按一定比例封装于真空石英管中, 参照 Co-Zn 二元合金相图<sup>[15]</sup>在 850 ℃下熔合成 Zn-3%Co 中间合金。再将中间合金按一定比例熔入纯锌中制成含钴含量分别为 0.050%、0.075%、0.100%、0.150%、0.200%、0.300% 的 Zn-Co 合金浴。热浸镀锌在置于中频电炉内的石墨坩埚中进行, 锌浴温度为 450 ℃。试样经过表面打磨、碱洗、水洗、酸洗、水洗、助镀 NH<sub>4</sub>Cl 10 g, ZnCl<sub>2</sub> 16 g, 纯净水 100 mL、烘干等预处理, 热浸镀一定时间后, 水冷至室温完成镀锌。样品经常规金相处理后, 用 JSM-6360LV 扫描电子显微镜观察镀层组织并测量厚度(重复实验、同一试样多点采集数据取平均值), 用波谱(OXFORD INCA Wave)分析镀层显微组织和微区化学成分, 其中波谱的加速电压为 15 kV, 标准样为 99.99%的 Zn 锭、Fe 粉、Co 粉、Si 粒。

# 2 结果与分析

## 2.1 钴对镀层生长动力学的影响

由于镀锌时试样从锌浴中的提取速度对镀层的金属间化合物层厚度影响不大, 而纯锌层的厚度对此非常敏感, 因此, 本研究重点分析金属间化合物层的组织和生长动力学。

图 1 所示为 Q235 钢在不同钴浓度的锌浴中浸镀时镀层的金属间化合物层厚度与浸镀时间的关系。由图 1 可看出, 对于 Q235 钢, 在浸镀时间小于 180 s, 以前在纯锌、Zn-Co 合金浴中的合金镀层厚度较薄; 当浸镀时间大于 180 s 后, 纯锌浴中得到的合金镀层

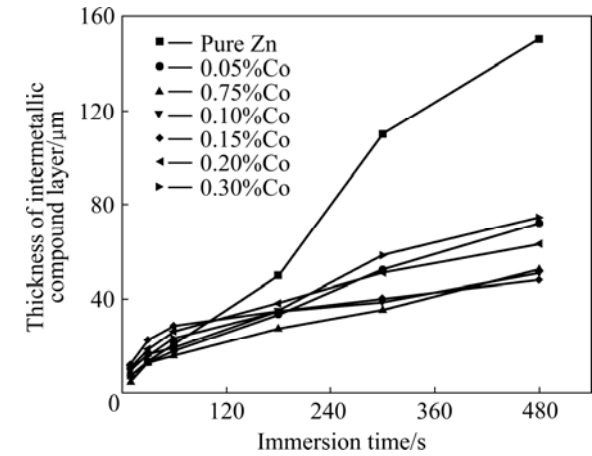


图 1 Q235 钢在不同钴浓度锌浴中金属间化合物层的厚度与浸镀时间的关系

Fig.1 Relationships between thickness of intermetallic compound layer with time for Q235 steel in Zn bath with different Co contents

厚度迅速增加, 而含钴的合金浴中的增幅不大, 且在 480 s 时还保持在 80  $\mu\text{m}$  以内。

根据镀层生长速度经验公式<sup>[16]</sup>:  $Y = Kt^n$ , 其中  $Y$  为镀层厚度,  $\mu\text{m}$ ;  $t$  为反应时间, s;  $n$  为生长速率时间指数( $n=0.5$  说明镀层生长受扩散机制控制,  $n=1$  说明镀层生长受界面反应机制控制);  $K$  为生长速率常数。Q235 钢在不同含钴锌浴中镀锌时金属间化合物层生长的动力学参数的拟合结果如表 2 所列。对于 Q235 钢在纯锌浴中浸镀时,  $n$  为 0.95, 说明金属间化合物层的生长方式主要受界面反应机制控制。当锌浴中加入钴后,  $n < 0.67$ , 说明金属间化合物层的生长方式主要受扩散机制控制, 呈抛物线生长规律。即钴的加入对 Q235 钢起到明显抑制硅反应性的作用。

Q345 钢在含不同钴浓度的锌浴中金属间化合物层的厚度与浸镀时间的关系如图 2 所示。从图 2 中可知: Q345 钢的金属间化合物层生长速度很快, 几乎以线性关系生长。当加入的钴含量小于 0.3 % 时, 对于 Q345 钢镀层厚度减薄效果不明显。当加入 0.3 % 钴后, Q345 钢镀层厚度明显减薄。Q345 钢在不同锌钴浴中镀锌时金属间化合物层生长的动力学计算结果如表 2 所列。对于 Q345 钢在纯锌浴中以及各种锌钴浴中热浸镀时,  $n$  值都接近 1, 金属间化合物层的生长方式主要受界面反应机制控制, 呈直线关系。这说明对于 Q345 钢, 钴的加入不能完全抑制硅反应性的产生。

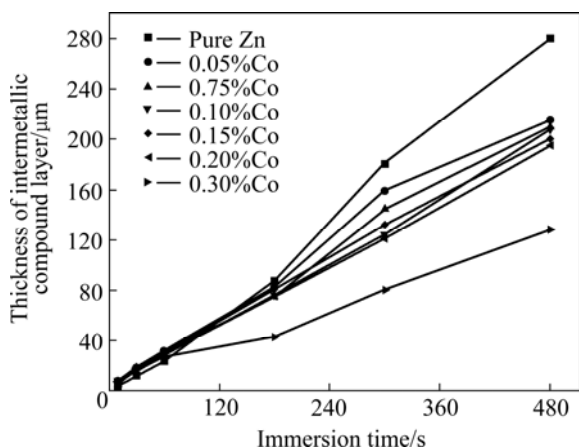


图 2 Q345 钢在不同钴浓度的锌浴中金属间化合物层的厚度与浸镀时间的关系

Fig.2 Relationships between thickness of intermetallic compound layer with time for Q345 steel in Zn bath with different Co contents

图 3 所示为两种钢热浸镀 5 min 时金属间化合物层厚度与锌浴中钴含量的关系。由图 3 可以看出, Q235 钢的金属间化合物层厚度随着含钴含量的增加而减

小, 当钴含量超过 0.075% 后, 金属间化合物层的厚度略有增加, 但完全抑制硅反应性。对于 Q345 钢金属间化合物, 化合物层厚度随钴含量的增加而减小, 直到钴含量达到 0.3% 后才抑制住金属间化合物层超厚现象。对于两种钢来说, 锌浴中加入钴对 Q235 钢金属间化合物层的生长抑制作用更为明显, 且在 0.075%~0.2% 的范围内都起到了很好的抑制作用。

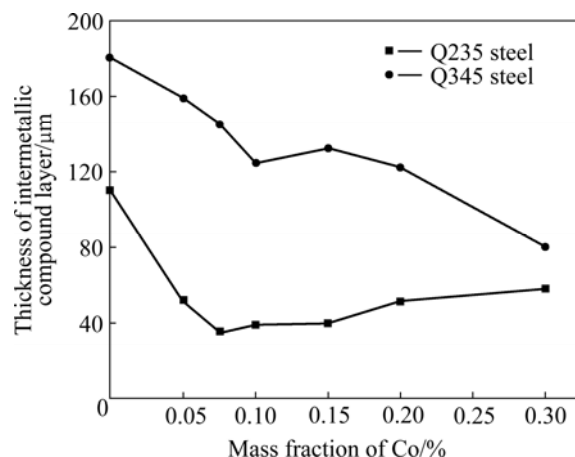


图 3 两种钢热浸镀 5 min 时金属间化合物层厚度与锌浴中钴含量的关系

Fig.3 Relationships between thickness of intermetallic compound layer with Co content in Zn bath after galvanizing Q235 and Q345 steels for 5 min

表 2 Q235 和 Q345 钢在不同钴浓度锌浴中镀锌时金属间化合物层的生长动力学参数

Table 2 Dynamics parameters of intermetallic compound layer in galvanized coatings of Q235 and Q345 steels in Zn bath with different Co contents

| Mass fraction of Co/% | Growth rate constant, $K$ |      | Growth-rate time constant, $n$ |      |
|-----------------------|---------------------------|------|--------------------------------|------|
|                       | Q235                      | Q345 | Q235                           | Q345 |
| 0                     | 0.44                      | 0.73 | 0.95                           | 0.98 |
| 0.050                 | 1.14                      | 0.88 | 0.67                           | 0.99 |
| 0.075                 | 1.58                      | 0.59 | 0.56                           | 0.99 |
| 0.100                 | 3.46                      | 0.52 | 0.43                           | 0.99 |
| 0.150                 | 7.48                      | 0.73 | 0.30                           | 0.99 |
| 0.200                 | 3.98                      | 0.61 | 0.45                           | 0.99 |
| 0.300                 | 2.04                      | 0.47 | 0.58                           | 0.98 |

## 2.2 锌浴中的钴对合金镀层的组织影响

图 4 所示为 Q235 和 Q345 钢在不同钴含量锌浴中浸镀 5 min 后的合金镀层组织。从图 4 中可以看出,

$\delta(\text{FeZn}_{10})$  层很薄且不致密,  $\zeta(\text{FeZn}_{13})$  相大块松散分布, 其中 Q345 钢的  $\zeta$  相层中分布有大量破碎的  $\delta$  相。 $\eta(\text{Zn})$  层非常薄, 合金镀层很厚(超过  $150\text{ }\mu\text{m}$ ), 具有典型的硅反应钢<sup>[2]</sup>( $w(\text{Si}) > 0.28\%$ ) 的热镀锌层组织。波谱分析结果表明,  $\zeta$  相中几乎不含硅。

在钴含量为 0.075% 的锌浴中 Q235 的合金镀层组织由  $\Gamma(\text{Fe}_3\text{Zn}_{10})$ 、 $\delta$  和  $\zeta$  这 3 层相组成, 合金镀层致密连续均匀。Q345 合金镀层中的  $\zeta$  相层非常厚,  $\delta$  相层很薄。对比纯锌浴中的镀层组织, 钴的加入明显抑制硅反应性。特别是钴对 Q235 硅反应性抑制效果要好于 Q345 的。通过波谱分析发现, Q235 的  $\zeta$  相层由松散的富钴  $\zeta$  相和致密的  $\zeta$  相组成(见图 4(c))。而 Q345 的  $\zeta$  相中的钴含量极低, 呈松散块状。在 Q235 镀层中, 硅和钴主要富聚在由液相直接生成的松散的  $\zeta$  相层中, 而在致密  $\zeta$  相层和  $\delta$  相层中, 其含量很低。具体数据如表 3 所列。

2.3 镀层组织的演变过程及钴的作用机理

为了进一步弄清钴对硅反应性抑制作用的机理, 研究锌钴浴中镀层组织的演变过程。图 5 所示为 Q235 钢在含 0.075% 钴的锌浴中浸镀不同时间的镀层组织。镀层中不同位置的成分也列于表 3 中。

表 3 图 4(c)和图 5(a)~(c)中各测量点的波谱分析结果

| Figure | Position | Mass fraction/% |       |        |       | Immersion time |
|--------|----------|-----------------|-------|--------|-------|----------------|
|        |          | Zn              | Co    | Fe     | Si    |                |
| 4(c)   | 1        | 91.246          | 0.000 | 8.741  | 0.013 | 5 min          |
|        | 2        | 92.882          | 0.070 | 7.042  | 0.006 |                |
|        | 3        | 93.127          | 3.009 | 3.729  | 0.134 |                |
|        | 4        | 94.754          | 2.217 | 2.777  | 0.252 |                |
| 5(a)   | 1        | 88.193          | 0.201 | 11.531 | 0.074 | 10 s           |
|        | 2        | 92.261          | 0.515 | 7.178  | 0.046 |                |
| 5(b)   | 1        | 88.902          | 0.000 | 11.029 | 0.069 | 1 min          |
|        | 2        | 91.107          | 0.035 | 8.784  | 0.074 |                |
|        | 3        | 90.776          | 1.940 | 7.174  | 0.110 |                |
| 5(c)   | 1        | 89.914          | 0.000 | 10.060 | 0.026 | 3 min          |
|        | 2        | 92.951          | 0.024 | 7.012  | 0.013 |                |
|        | 3        | 92.172          | 1.134 | 6.641  | 0.053 |                |

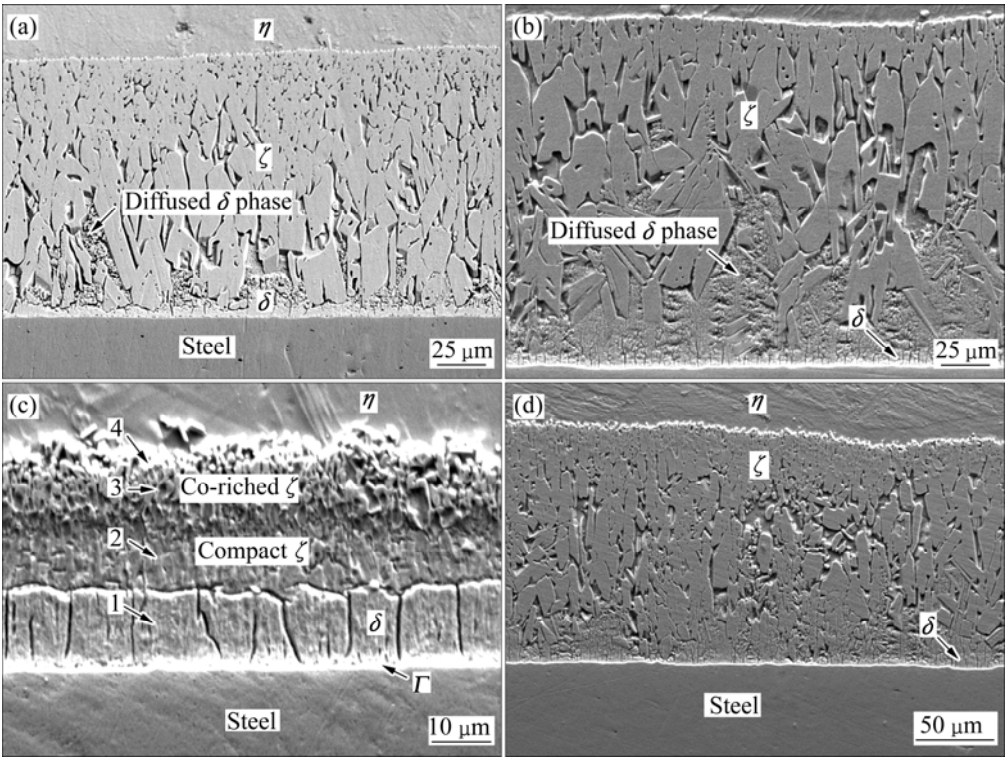


图 4 Q235 钢和 Q345 钢在不同钴含量锌浴中浸镀 5 min 的合金镀层组织

Fig.4 Microstructures of galvanized coatings of Q235 and Q345 after immersed 5 min in Zn bath with different Co contents: (a) Q235, 0Co; (b) Q345, 0Co; (c) Q235, 0.075%Co; (d) Q345, 0.075%Co

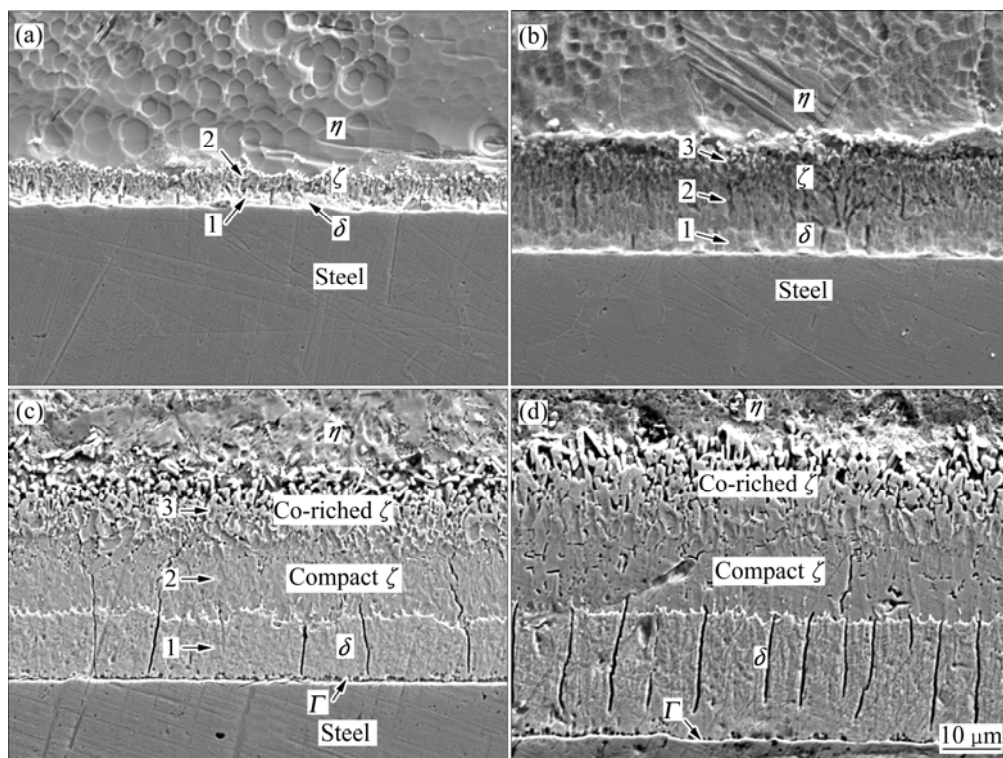


图 5 Q235 钢在含 0.075%Co 锌浴中浸镀不同时间镀层的显微组织

Fig.5 Microstructures of galvanized coatings of Q235 after immersed in 0.075 % Co-Zn bath for different times: (a) 10 s; (b) 1 min; (c) 3 min; (d) 8 min

由此可以推测镀层组织的形成过程如下: Fe-Si 基体溶解, 在基体附近的液相中 Fe 和 Si 达到过饱和, 首先在钢基上直接生成富钴含硅的  $\zeta$  相, 然后 Zn 向基体, Fe 和 Si 向液相方向扩散, 在  $\zeta$  相与铁基间形成  $\delta$  相,  $\delta$  相不断向铁基方向生长, 生成很薄的  $\Gamma$  相(1~2  $\mu\text{m}$ ),  $\zeta$  相分别向  $\delta$  相层和液锌两个方向生长, 分别形成由消耗  $\delta$  相生成的致密  $\zeta$  相层和消耗锌液生成的疏松柱状  $\zeta$  相层。

### 3 结论

1) 在锌浴中加入超过 0.075% 的钴以后, 可以完全抑制 Q235 钢热浸镀锌过程中硅反应性的产生, 而对于 Q345 钢, 直到钴含量达到 0.3% 后才能部分抑制金属间化合物层超厚现象。

2) 锌浴中加入一定量的钴后, 镀层组织中疏松  $\zeta$  相层转变成与液相中直接接触的富钴  $\zeta$  相和由消耗  $\delta$  相生成的致密  $\zeta$  相。

3) 富钴  $\zeta$  相中含有大约 0.25% 的硅, 避免硅在相界的富集, 导致液相通道的消失, 从而形成致密的  $\zeta$

相层。致密的  $\zeta$  相层阻止液相和  $\delta$  相层的直接接触, 从而控制含硅钢热浸镀中硅反应性的产生。

### REFERENCES

- [1] MARDER A R. The metallurgy of zinc-coated steel[J]. Progress in Materials Science, 2000, 45(3): 193-200.
- [2] SANDLIN R W. Galvanizing characteristics of different types of steel[J]. Wire and Wire Products, 1941, 16(1): 28-35.
- [3] CHEN Z W, KENNON N F, SEE J B. Technigalva and other developments in batch hot-dip galvanizing[J]. JOM, 1992, 44(1): 22-26.
- [4] 王 辉. 锌镍合金的研制及在含硅活性钢热镀锌领域的应用[J]. 中国有色冶金, 2007, 36(2): 23-26, 36.  
WANG Hui. Research on Zn-Ni alloy and application of the alloy in the field of hot-dip galvanization of silicon containing reactive steel[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2007, 36(2): 23-26, 36.
- [5] FRATESI R, RUFFINI N, MALAVOLTA M, BELLEZZE T. Contemporary use of Ni and Bi in hot-dip galvanizing[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 157(1): 34-39.
- [6] 许乔瑜, 桂 艳, 卢锦堂, 孔 纲, 车淳山. 热浸 Zn-Ti 合金镀层的显微组织与耐蚀性能[J]. 华南理工大学学报: 自然科学

- 版, 2008, 36(7): 82–86.
- XU Qiao-yu, GUI Yan, LU Jing-tang, KONG Gang, CHE Chun-shan. Microstructure and corrosion resistance of hot-dipped Zn-Ti coating[J]. Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition, 2008, 36(7): 82–86.
- [7] 魏云鹤, 于萍, 刘秀玉, 崔巍, 主沉浮, 张长桥. 钢基表面热镀锌镁合金镀层及其耐蚀性能研究[J]. 材料工程, 2005(7): 40–42.
- WEI Yun-he, YU Ping, LIU Xiu-yu, CUI Wei, ZHU Chen-fu, ZHANG Chang-qiao. Hot-dip Zn-Mg alloy coating on steel and its corrosion resistance[J]. Journal of Materials Engineering, 2005(7): 40–42.
- [8] CHIDAMBARAM P R, RANGARAJAN V, VAN OOIJ W J. Characterization of high temperature hot dip galvanized coatings[J]. Surf Coat Tech, 1991, 46(3): 245–253.
- [9] VERMA A R B, VAN OOIJ W J. High-temperature batch hot-dip galvanizing (Part 1): General description of coatings formed at 560 °C[J]. Surf Coat Tech, 1997, 89(1/2): 132–142.
- [10] VERMA A R B, VAN OOIJ W J. High-temperature batch hot-dip galvanizing (Part 2): Comparison of coatings formed in the temperature range 520–555 °C[J]. Surf Coat Tech, 1997, 89(1/2): 143–150.
- [11] PENG Bi-cai, WANG Jia-hua, SU Xu-ping, LI Zhi, YIN Fu-cheng. Effects of zinc bath temperature on the coatings of hot-dip galvanizing[J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202(9): 1785–1788.
- [12] LU Jin-tang, CHE Chun-shan, KONG Gang, XU Qiao-yu, CHEN Jin-hong. Influence of silicon on the  $\alpha$ -Fe/ $\Gamma$  interface of hot-dip galvanized steels[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200(18/19): 5277–5281.
- [13] 李智, 苏旭平, 何跃辉, 谭铮, 尹付成. Zn/Fe 及 Zn/Fe-Si 固态扩散偶中间金属间化合物的生长[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(9): 1639–1644.
- LI Zhi, SU Xu-ping, HE Yue-hui, TAN Zheng, YIN Fu-cheng. Growth of intermetallic compounds in solid Zn/Fe and Zn/Fe-Si diffusion couples[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(9): 1639–1644.
- [14] 苏旭平, 李智, 尹付成, 何跃辉, 潘世文. 热浸镀中硅反应性研究[J]. 金属学报, 2008, 44(6): 718–722.
- SU Xu-ping, LI Zhi, YIN Fu-cheng, HE Yue-hui, PAN Shi-wen. A study of the silicon reactivity in the galvanization[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2008, 44(6): 119–124.
- [15] ISOMAKI I, HAMALAINEN M. Thermodynamic evaluation of the Co-Zn system[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 375(1/2): 191–195.
- [16] MARDER A R. The metallurgy of zinc-coated steel[J]. Progress in Materials Science, 2000, 45(3): 191–271.

(编辑 李艳红)