

钢的化学成分对铁锌反应的影响

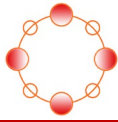
在热浸镀锌常用的结构钢中，除了碳元素外，由于原料和冶炼工艺的限制，一般都含有硅、锰、硫、磷以及微量的气体元素氧、氮、氢等。其中，硅和锰是在钢的冶炼过程中必须加入的脱氧剂，而硫、磷、氧、氮、氢等则是从原料或大气中带来而在冶炼中不能去除干净的。在合金结构钢中还有特意加入的合金元素。钢中化学元素的存在除了影响钢的组织 and 性能外，也对钢材的热浸镀锌产生影响。

化学元素在钢中的存在将影响铁锌反应的速率和镀层的性质。含有化学元素的钢与锌的反应不再是简单的二元系统，必须用三元或四元相图来分析反应相的存在。根据相律，在铁锌相图中，存在着单相和双相区。但实际上，钢中含有少量的化学元素对这些相的存在几乎没有影响，反应产生的相与纯铁和锌反应所得到的相非常相似。当钢中的化学元素浓度较高时，其影响作用较为明显，甚至可能会导致形成双相层组织。

1.碳

碳是钢中不可缺少的元素，不同的碳含量获得不同性能的钢材。一般来说，热浸镀锌过程中，钢中碳含量升高会使铁锌反应加剧，从而使铁锌合金层的生长速率增大。Galdman 等研究了碳含量 w_c 为 0.1%~0.5% 钢在 430~450°C 下获得的热浸镀锌层，发现当钢中碳含量 w_c 由 0.1% 升高至 0.5% 时，能显著提高镀层的生长速率时间指数 n 值；另外，随镀锌温度升高，碳含量低的钢 n 值下降，而碳含量高（ w_c 为 0.5%）的钢 n 值保持不变，这种高碳含量钢的合金层生长速率较快，获得的镀层较厚。微观分析表明，钢中碳含量的提高会促进 ζ 相的生长而抑制 δ 相的生长，当碳含量 w_c 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。

碳对铁锌反应的影响不仅取决于钢中的碳含量，还取决于钢中的碳以何种形式存在以及分布的均匀程度。工业纯铁在渗碳后铁锌反应变得缓慢，表明渗碳体比铁素体更稳定，与锌更难反应。如果有大的碳化物颗粒位于钢基表面时，则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，则对铁锌反应无影响。但如果碳存在于球状或层片状珠光体中，则会增加铁锌反应的速率。渗碳体本身难与锌反应，在珠光体钢中，渗碳体作为珠光体的组成部分存在，珠光体钢使铁锌反应加剧，其原因尚不清楚。有人认为是珠光体的层片状或球状结构使钢基体表面凹凸不平，从而增加了铁锌反应面积。另外，有人认为，珠光体中部分粗大的 Fe_3C 颗粒或部分已与锌反应形成的 Fe_3ZnC 颗粒会使钢基体表层破裂，从而提高铁锌扩散反应的速率。这也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。

碳对热浸镀锌层组织和厚度产生影响。一般来说，碳含量越高，铁锌反应越剧烈，金属间化合物层也越厚。碳对铁锌反应的影响还取决于钢中碳化物的形态，当钢中组织比较均匀时，铁锌反应较慢。

2. 硅

钢中存在的硅可使铁在锌液中的溶解速度加快，是促进铁锌反应最剧烈的一种元素。随着钢中硅含量的增加，钢在锌液中的铁损值（代表反应速率）也增加。

钢中硅元素对铁锌反应的影响表现为圣德林效应（Sandelin effect），如图 2-10 所示。从 2-10 图中可以看出，在常规热浸镀锌温度（450℃）下，当钢中硅含量 w_{Si} 低于 0.03% 时，随着硅含量的增加，铁锌反应活性虽然增加但仍可获得正常组织；当钢中硅含量 w_{Si} 达到 0.06%~0.1% 时，铁锌反应活性剧增，合金相层厚度出现峰值；钢中硅含量 w_{Si} 接近 0.18% 时，镀层活性降低， w_{Si} 高于 0.3% 时，铁锌反应速率又呈直线增加。

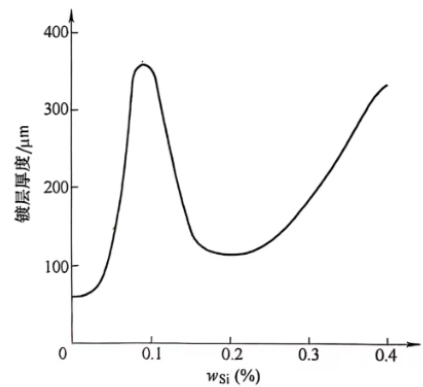


图 2-10 镀层厚度与钢中硅含量的关系（圣德林效应，450℃）

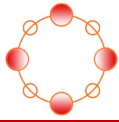
钢中硅含量影响铁锌金属间化合物层厚度。钢中含硅量较高时，会使镀层中铁锌金属间化合物层中的 ζ 相迅速生长，并将 ζ 相推向镀层表面，致使表面粗糙无光，形成黏附性差的灰暗镀层。因此，钢中硅的影响还表现在影响镀层的结构、外观和性能。

3. 锰和硫

低碳钢中，锰和硫的含量较少。一般认为，它们对热浸镀锌层结构的影响较小。但锰含量较多的锰钢热浸镀锌时，镀层中有 Γ 、 δ 、 ζ 和 η 相层， ζ 相的数量较多。

4. 磷

钢中的磷对热浸镀锌有明显的影响，微量的磷能促进 ζ 相的异常生长，使 ζ 相晶粒粗大并同时抑制 δ 相生长。磷在基体表面或生长的锌合金层中发生偏析时，会造成 ζ 相的迸发形成。磷含量 w_p 为 0.15% 左右时，由于 ζ 和 δ 相的生长速度较快，使 η 相层变薄，在 η 相较薄的镀层表面会出现无光泽的斑点。磷还影响热浸镀锌层铁锌反应速率，其作用相当于硅的 2.5 倍。Richard 等研究发现，当钢中硅含量 $w_{Si} < 0.05\%$ ，不处于活性范围内时，若此时钢中磷含量 $w_p > 0.03\%$ ，热浸镀锌时也会产生超厚镀层。Pelerin 等研究了硅与磷的复合作用，在 460℃ 温度下，产生正常镀层的临界条件应该是：若硅含量 $w_{Si} < 0.04\%$ ，则 $w_{Si} + 2.5w_p < 0.09\%$ 。法国热浸镀锌标准中也规定了适用于热浸镀锌的钢材成分为 $w_{Si} + 2.5w_p \leq 0.09\%$ 或 $w_{Si} + 2.5w_p \leq 0.11\%$ 。



5.合金元素

为改变钢的性能，通常在钢中添加一些合金元素，如锰、钛、钒、铌等。当钢中锰含量 w_{Mn} 大于 1.3% 时，将提高镀层生长速率，促进 ζ 相的生长。钛、钒、铌等对钢铁工件热浸镀锌基本无影响，但对于连续热浸镀锌，当锌浴中加入铝后，钢中钛、钒、铌等元素会促使 FeAl 阻挡层破裂而使锌浴中的铝效应过早失去作用。其原因是这些元素有细化晶粒的作用，使钢基体表面晶界增多，而钢基体表面晶界处是锌扩散通过 FeAl 阻挡层的快速通道。

钢中铝含量较高时会减缓铁锌反应速度。钢中 w_{Cr} 大于 11% 或 w_{Ni} 大于 5% 时，均会促使镀层呈线性生长。而钢中铝含量较低时，会促进铁锌反应，但随着铝含量升高，这种促进作用减弱，当 $w_{Mo} > 0.5\%$ 后，反而会减缓铁锌反应。

6.气体

钢中气体的效应一直未被关注。钢中氮含量达 0.02%（质量分数）时仍对铁锌反应无明显影响；钢中所含的氧若以氧化物形式出现，会引起过厚镀层形成。钢中的氢通常是由于酸洗过程产生的，将在镀锌时逸出，引起合金层破裂而增加铁锌反应速率。