

含硅活性钢对热浸镀锌的影响

1.1 含硅活性钢的热浸镀锌反应

一般认为，适合于热浸镀锌的钢是低硅含量的沸腾钢。美国《金属手册》中指明要求硅含量 w_{Si} 小于 0.05%。这类钢热浸镀锌后可得到紧密、连续、均匀的金属间化合物组织。

在 ISO 14713-2:2009《锌涂层 钢铁结构件的防腐蚀指南和建议 第 2 部分：热浸镀》中，给出了在 445~460°C 的温度下进行热浸镀锌时，钢的化学成分与典型的镀层特征之间的关系，见表 2-8。

表 2-8 钢的化学成分与典型的镀层特征之间的关系

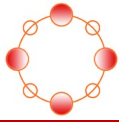
类别	化学成分	典型的镀层特征	说明
A	$w_{Si} \leq 0.04\%$, $w_P \leq 0.02\%$	镀层表面光亮，组织致密；镀层表面含有锌层	$w_{Si} + 2.5 w_P \leq 0.09\%$ 的钢也会表现出这些特征；对于冷轧钢，表现出这些特征的钢成分为 $w_{Si} + 2.5 w_P \leq 0.04\%$
B	$w_{Si} = 0.14\% \sim 0.25\%$		铁锌合金可生长到镀层表面；镀层厚度随硅含量的增加而增加；其他因素也可能影响反应活性；当钢中 w_P 大于 0.035% 时将增加反应活性
C	$w_{Si} = 0.04\% \sim 0.14\%$	镀层表面灰暗，组织粗大；镀层中以铁锌合金层为主，铁锌合金层生长至镀层表面	可能形成过厚的镀层
D	$w_{Si} > 0.25\%$		镀层厚度随硅含量的增加而增加

注：1. 锌合金中的合金元素（如镍）的存在对表中所示的镀层特征有显著影响。本表不提供高温镀锌（即热浸镀锌温度为 530~560°C）的相关指引。

2. 表中所示钢成分在其他因素的影响下会有所变化，各个类别的成分范围也会随之变化。

连续铸钢技术的普及，给热浸镀锌带来了新的问题。与传统的铸锭技术不同，连续铸钢技术要求铸钢前进行充分脱氧，通常采用成本较低的硅作为脱氧剂。因此，该技术生产的钢都是硅含量较高的镇静钢或半镇静钢。热浸镀锌时，钢中的硅会显著增加铁与锌的反应活性，故称此类含硅钢为“活性钢”（reactive steel）。含硅活性钢热浸镀锌时往往出现灰暗、超厚及黏附性差的镀层，使产品质量明显降低。因此，含硅活性钢的热浸镀锌问题一直备受关注。

解决含硅活性钢热浸镀锌的“活性”问题的途径主要有两条：一是改变液态锌的温度；二是在液态锌中加入微量合金元素。为此，发展了热浸镀多元锌合金、锌镍合金、锌锰合金、锌镁合金、高温镀锌等热浸镀锌技术。这些技术可通过合金元素的作用或通过改变反应温度来控制铁锌反应，以获得具有紧密而连续的层状组织、适当的锌层厚度、较好的外观质量和耐蚀性及黏附性的镀层。



含硅活性钢中，含有来自连续铸钢时作为脱氧剂残留下来的以及为增加钢的强度而特地加入的硅。圣德林效应表明，钢中含有一定量的硅会显著增加铁与锌的反应，其影响程度随硅含量的不同而不同，在硅含量 w_{Si} 为 0.07%~0.1%及 0.3%以上时出现反应峰值，表现为热浸镀锌层活性及生长速率明显增加。

J. Foct 等按圣德林效应反应峰值处的硅含量，将含硅钢分为亚圣德林钢、圣德林钢和过圣德林钢。对于亚圣德林钢，类似于纯铁，在正常热浸镀锌温度下，获得的镀层组织由钢基体起依次为 Γ 相 ($\Gamma + \Gamma_1$)、 δ 相、 ζ 相及由表面自由锌层凝固的 η 相，各相层紧密排列且连续，镀层生长呈抛物线规律。圣德林钢镀锌时，铁锌反应并不随浸锌时间增加而减缓，金属间化合物层中的 ζ 相一直具有较快的生长速率。当 ζ 相大部分长到镀层表面时，表面自由锌层不再连续，形成表面灰暗、厚度增大、黏附性差的镀层。该镀层的显微组织特点是形成了极厚而不连续的 ζ 相。对于 w_{Si} 接近 0.3%的过圣德林钢，镀层组织由相当厚的 ζ 相层和有铁硅沉淀物的 $\delta + \zeta$ 相层组成，其生长速率符合直线规律。

1.2 硅对铁锌金属间化合物相层生长的影响作用

含硅活性钢热浸镀锌时，铁锌金属间化合物相层的结构、厚度和形成过程主要取决于硅在钢中的存在与否。在硅的影响下，钢基体与锌的反应受最初的溶解过程控制，其镀层生长随时间呈直线规律。当含硅钢表面形成硅的氧化物时，反应受铁锌金属间化合物相层中的扩散控制，其镀层生长呈抛物线规律。

钢中硅含量对金属间化合物层生长速率（厚度变化）的影响与热浸镀时间、浸镀温度有关。如图 2-11 所示，硅含量 w_{Si} 小于 0.4%的钢在短时间 ($\leq 20s$) 浸镀时，金属间化合物相层的生长速率并不随硅含量的增加而增大，当浸镀时间达 2min 时，相层生长速率才转而增大；对于硅含量 w_{Si} 大于 0.4%的钢，短时间的浸镀会使生长速率随硅含量增加而增大。该现象还与热浸镀温度有关，较高的浸镀温度使生长速率变化更明显。上述结果说明，钢中的硅对金属间化合物相层生长的影响，在短的浸镀时间里不起作用，只有经过一定时间的浸镀反应，硅在相层生长行为中才发挥作用。

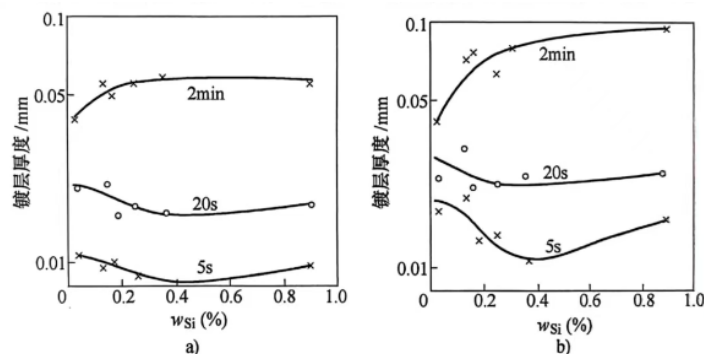
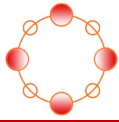


图 2-11 钢中硅含量对金属间化合物相层厚度的影响
a) 430°C b) 460°C



钢中硅元素在热浸镀锌时影响铁锌金属间化合物层的生长，主要表现在影响铁和锌的扩散。由于硅原子与铁原子的亲和力大于硅和锌，硅原子溶进铁里，形成铁硅化合物。铁硅化合物首先以极细小的、分离的形式存在，作为惰性物质迁移通过仍是很薄的金属间化合物相层，到达熔融锌界面。这些铁硅化合物粒子如果足够细小，且在 ζ 层相界面熔融锌处有足够的过饱和度，将促进熔融锌中 ζ 相的形核，形成破碎的相层。当铁硅化合物粒子超过临界尺寸时，其作用降低，反应不再发生，将形成紧密的铁锌金属间化合物相层。

硅对热浸镀锌层生长的影响，有研究者提出了 Γ 相层失稳的观点。他们认为，钢中含一定量的硅时，其 ζ 相和最富铁的 Γ 相都会产生明显的变化。随着硅含量的增加， Γ 相层的失稳与 ζ 晶体生长同时发生， Γ 相层失稳在镀层生长中起着主要作用。对于低硅低碳钢的镀层，其 Γ 相形貌为较厚的柱状 Γ 相层，在 Γ/Γ_1 界面仅有少量不规则相，这很可能是 Γ 相晶粒取向不同而引起 Γ_1 相形成速率不同的结果。在对应于反应峰值的硅含量的低碳钢镀层中， Γ 层有失稳现象， Γ 和 Γ_1 相互渗透产生锯齿状的 Γ/Γ_1 界面。 Γ_1 的生长是通过锌扩散到 $\alpha\text{-Fe}$ 表面，并与 $\alpha\text{-Fe}$ 反应得到的。当 Γ_1 相连续形成时， Γ 相小晶粒从铁表面分离，与此同时， Γ_1 转变为 δ 相，并且 Γ 晶粒移动通过 Γ_1 层，但不能通过 Γ_1/δ 界面，它在此界面处溶解消失。对于硅在热浸镀锌层中的传输机制，由于硅在 Γ_1 中的溶解度比在 Γ 相中小得多，这将使硅保留在 Γ 相中。当硅含量超过一定值时， Γ 相发生失稳形成小的孤立粒子，并通过很强的 Kirkendall 效应，使 Γ 粒子在 Γ_1 层中运动到 Γ_1/δ 界面。再由于硅在 δ 相中的溶解度大于 Γ 相，因此，硅容易被传输并存在于 δ 相中，富硅的 δ 相可以随后转变为 ζ 相。

K.Osinski 等利用扩散偶技术研究含硅低碳钢与锌之间的反应，并用以解释热浸镀锌镀层的反应。他们认为，该反应是三元扩散反应，与二元扩散反应不同的是第三元素的加入使自由度增加，结果出现不稳定无规则的扩散和不平整的形态。关于铁硅化合物，研究认为，铁硅化合物仅仅在接近锌的最早形成的 ζ 相层中存在，随着反应时间的延长，在接近铁硅化合物处的开始时的高硅和高铁含量，会随着铁硅化合物的形成而降低。

有人研究认为，硅在 ζ 相中的溶解度为零，其存在于 δ 相和铁硅化合物中。但是，硅有利于液相中 ζ 相的异质形核，并使 ζ 层更易扩散，铁的高过饱和度是 ζ 相形成的主要驱动力，使异质形核的 ζ 晶体的临界尺寸大大减少。

J. Foct 等研究了不同硅含量对热浸镀锌层组织形核与生长的影响。经热力学计算提出了 450°C 下 Fe-Zn-Si 三元相图的富锌角（见图 2-12）。根据该相图，含硅液相锌和铁硅化合物均不能与 ζ 相二元平衡共存，它们只能和 δ 相二元平衡共存，因而锌浴中的硅只能通过生成铁硅化合物粒子或以 δ 相形核和生长的方式来释放，并据此提出了解释硅对热浸镀锌铁锌反应影响的模型（见图 2-13）。

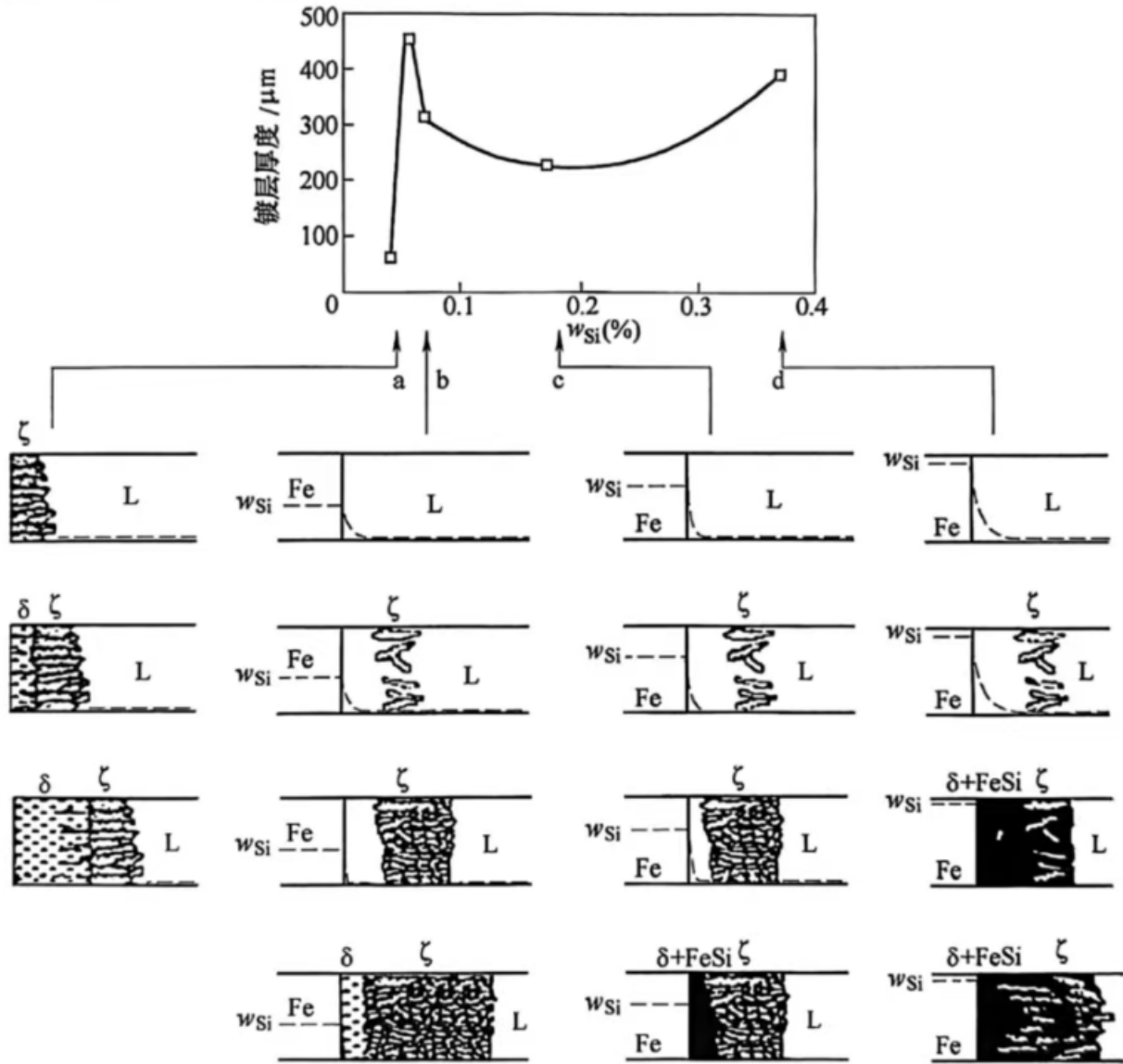
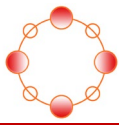
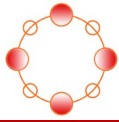


图 2-13 硅对热浸镀锌铁锌反应影响的模型

1) 在纯铁与液相锌反应中，由于 ζ 最易达到含量条件和能量条件且其结构简单，所以 ζ 为第一个铁锌合金生成相。对于亚圣德林钢和纯铁，硅含量不足以抑制与钢基体表面接触初期形成的 ζ 相， ζ 可依附于钢基体异质形核。当与钢基体接触的 ζ 相中的铁含量增加并满足了 δ 相的形成条件，就会生成 δ 相，然后可以在 α -Fe 和 δ 相之间出现很薄的 Γ 层，但是 Γ 层的生长受到两方面的影响：一是 Γ 会朝着钢基体方向生长；二是 δ 的生长会消耗部分的 Γ 。所有这些相成长机制符合扩散规律，镀层生长遵循 $t^{1/2}$ (t 表示生长时间) 抛物线规律。

2) 当钢基体的硅含量 (w_{Si}) 接近于圣德林峰 (0.07%) 时，硅会在紧邻固液界面的液相中聚集。由于 ζ 相不能与含硅的液相锌二元平衡共存，所以 ζ 不能依附于钢基体异质形核。但是在液相的离钢基体稍远处，没有或有很少硅存在，仍然可以形成 ζ 晶粒，此时 ζ 为均质形核。在这个中间层液相层中，铁传输可以对流的方式进行而使传输速度加快。只要这层



中间液相层存在，镀层的生长就会加快而呈线性增长，直到中间液相层的铁含量增加至满足 δ 相的形成条件，与含硅液相锌相平衡的 δ 相才在基体和 ζ 层间生长，过量的硅会溶解于 δ 相中。

3) 如果硅含量继续增加，液相锌限制在 α -Fe 和连续的 ζ 层之间，这个过程与 2) 相似。但液相锌中迅速过饱和的硅为铁硅化合物的形核创造了条件，液相就凝固为 δ +铁硅化合物两相混合物，液相层存在的时间和镀层线性生长的时间 t 变短，整个镀层的生长速率下降。

4) 当硅含量更大时， ζ 相会在离钢基体更远处均质形核生长。混合物 δ +铁硅化合物一方面限制 ζ 相平行于界面生长，另一方面由于同液相锌接触形成较大的浓度梯度，使镀层生长加快。虽然 ζ 晶粒在平行于钢基体表面方向的生长，以及它们相互间的结合被延迟，但在垂直于钢基体表面的方向则较易生长，使镀层厚度增加。