

## 含硅钢表面状态对热浸镀锌层影响

众所周知，含硅钢的批量热浸镀锌，在  $w_{Si}$  接近 0.1%（即圣德林峰处）或大于 0.3%时，会导致非正常的或活性的镀层形成。在含硅热轧钢的表面，活性区通常随机分布。对这些钢进行热浸镀锌时，在镀层中会形成粗大的  $\zeta$  相晶粒和厚的  $\zeta$  相层，使镀层外观和力学性能变差、锌耗增加。

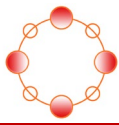
局部迸发式生长是热轧状态活性钢热浸镀锌的典型特征。当表面通过机械的或化学的方法处理后，活性镀层的形成会显著增强。在表面状况和冷加工对含硅钢热浸镀锌反应的影响方面已进行过大量的研究，但未提出完全一致的机制来解释局部活性镀层组织形成的原因。其他的因素，如第三元素含量、晶粒位向和表面或亚表面氧化，都可能对活性现象起到某种作用。在热浸镀锌过程中，尽管锌浴温度、镀锌时间等参数一定，但由于镀件在镀锌前的加工过程中可能引起上述因素的变化，使镀层组织有很大差别。因此，正确区分含硅钢表面的各种因素对热浸镀锌层的影响，将有助于了解含硅活性钢热浸镀锌问题。

### 1.1 亚表面氧化

活性钢中硅的存在是活性镀层形成的重要原因。许多研究都给出了基本相同的规律：钢中  $w_{Si}$  约为 0.1%时，镀层活性增加，反应速率出现峰值；在  $w_{Si}$  接近 0.2%时，活性减小； $w_{Si}$  高于 0.3%时，反应速率又明显增加。然而，含硅钢的活性与钢表面固溶硅含量有关。研究表明，钢表面的硅以铁硅化合物形式存在，将会增加热浸镀锌活性，而硅以  $SiO_2$  形式存在时，将不会增加活性。因此，在活性钢热浸镀锌时，应考虑钢表面的固溶硅含量。

含硅钢的热轧加工过程会导致钢材亚表面氧化层的形成，该亚表面氧化层中硅的氧化物以小颗粒形式存在于晶界和晶内。由于硅的氧化物的形成能大于铁的氧化物的形成能，固溶的硅将会优先与氧发生反应形成一种稳定的非活性化合物，并存在于亚表面晶界和晶内。因此，对活性镀层行为的抑制与这些惰性的硅的氧化物在亚表面氧化层的沉淀有关。K. Nishmura 等对不同硅含量的钢板于高温酸洗及抛光后，在不同条件下进行预热处理，发现含硅钢在预热处理过程中，在表面形成氧化膜的速度大于不含硅的钢，同时液态锌与钢基体之间的反应受到了限制。对钢基体的分析表明，在钢基体表面出现了硅的聚集区，并认为该聚集区是在预热处理过程中出现的，对随后的热浸镀锌反应活性有抑制作用。

V. Leroy 等指出热轧钢在接近表面的亚表面氧化层硅含量有显著的增长。经离子探针（IMA）分析，钢基体整体硅含量  $w_{Si}$  只有 0.228%的表面，硅的富集量  $w_{Si}$  高达 8%；而  $w_{Si}$  仅为 0.01%的钢，表面硅富集量  $w_{Si}$  超过 1%。钢在不同深度上的元素分布测定证实了，氧含



量的降低与硅含量的变化相符合。对  $w_{Si}$  为 0.01% 的钢，除了表面，在所有深度上都未探测到的硅。在  $w_{Si}$  为 0.228% 的钢中，硅在所有深度都有明显分布，这可能是钢中固溶态的硅。这两种钢在去除亚表面氧化层的酸洗及热浸镀锌后表现出显著的差别。低硅钢形成了典型的紧密结构镀层，而高硅钢形成的是活性镀层，表明固溶态的硅足以使镀层不稳定。

含硅活性钢在热浸镀锌时，须考虑与锌反应的钢基体表面的固溶硅含量。热轧含硅钢表面固溶硅含量受作用相反的两方面的影响：一方面由于高温加热时亚表面氧化，使一部分硅形成氧化物，降低了固溶硅含量；另一方面，镀前钢材的锈蚀和镀前酸洗等对钢亚表面氧化层的腐蚀，使钢基体表面固溶硅含量不同程度增加。因此，腐蚀程度也导致镀层组织结构的变化。图 2-14 所示为高硅含量钢亚表面氧化层的腐蚀深度对镀层组织的影响。从图 2-14 中可以看出，随着腐蚀程度的增加，镀层厚度明显增加，镀层结构也由层状变为分散状结构。由此可知，对于含硅活性钢镀件，延长酸洗时间、酸洗—返镀、镀前喷砂处理等都会因亚表面氧化层的破坏而改变表面固溶硅含量，导致镀层活性增加。

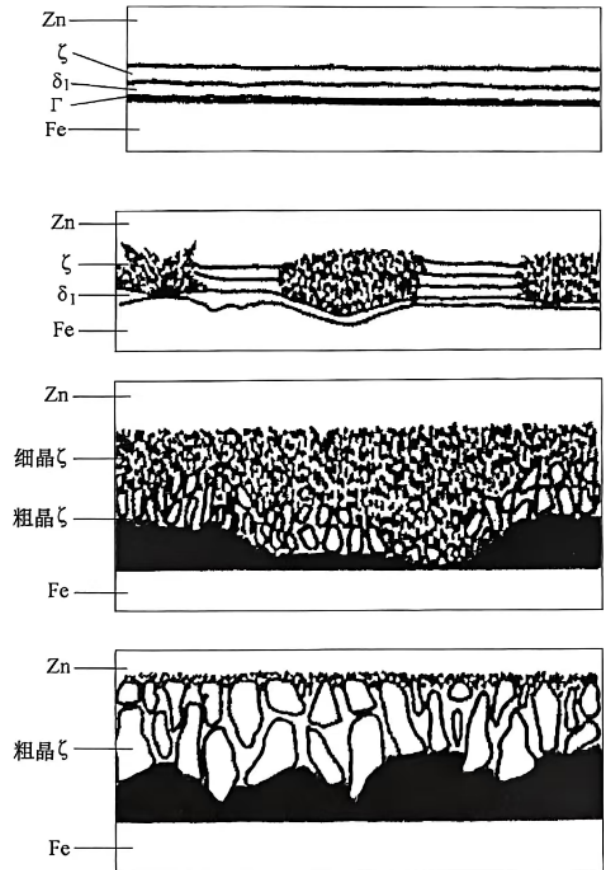
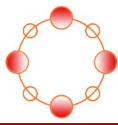


图 2-14 高硅含量钢亚表面氧化层的腐蚀深度对镀层组织的影响（由上至下腐蚀深度增加）

氧在亚表面氧化中起着重要的作用。为了证实氧在反应中的重要性，G.Hansel 对四种不同活性的钢（ $w_{Si}$  为 0.023%~0.06%）进行了热浸镀锌。低硅含量钢经几次酸洗—返镀后才具有活性。当置于氧化气氛（ $N_2-O_2-H_2O$ ）中退火后，均变为非活性，而高硅含量的钢需要更高  $O_2$  含量的氧化气氛，或更长的加热时间来达到同样效果。但是，当在非氧化气氛（ $H_2$ ）中进行退火时，镀层形貌没有出现改变。该结果表明，含硅钢通过亚表面氧化抑制活性时，与预热处理气氛中  $O_2$  含量和加热时间有关。

## 1.2 表面粗糙度

表面粗糙度对热浸镀锌层的形成有明显的影响，钢基体表面的凹凸会使铁锌合金层的生长形态发生变化。不含硅钢凹凸表面的热浸镀锌镀层生长形态如图 2-15 所示。在凸起处，刚形成的  $\zeta$  晶体相分离，使液态锌可穿透到  $\zeta/\delta$  界面附近，支持  $\zeta$  相连续快速生长而形成迸发状晶粒。在凹陷处，由于生长受扩散控制，可得到紧密稳定的结构。



在粗糙表面的凹陷处形成稳定结构，可能是由于体积收缩的结果，产生足够的压应力使铁锌合金相层稳定。稳定层一旦形成，无论产生稳定性的原因是否存在，稳定性都会保持下来。此外，在表面凹陷处具有支持富铁层形成的条件。由于提供了大面积的表面供体积收缩的合金层生长，使反应所需的铁供应充足，而同时锌的供应却由于锌难以进入凹陷处而减少。在这些位置，经常发现厚的 $\Gamma$ 层。

F.Petter 等研究了钢材硅含量、表面粗糙度的综合影响。将不同硅含量的钢板分别用粗金刚砂、细金刚砂、玻璃微珠进行喷砂处理，以及用酸洗的方法进行处理，得到了从粗到细不同的表面粗糙度。图 2-16 所示为不同表面粗糙度钢材硅含量与热浸镀锌层厚度的关系。试验结果表明，用粗金刚砂处理的钢在不同的硅含量范围都生成了厚镀层，这种表面相对较粗糙的钢在凸起处生成了迸发状 $\zeta$ 相结构，而在凹陷处形成紧密结构。而经酸洗和玻璃微珠处理的钢在硅含量 $w_{Si}$ 为 0.08%~0.12%时形成典型的须状结构。细金刚砂处理 $w_{Si}$ 为 0.08%的钢时，镀层厚度降低，形成了紧密的连续 $\delta$ 层和平坦的 $\zeta/\delta$ 界面，但处理 $w_{Si}$ 为 0.12%的钢时，镀层厚度却急剧增加。这是因为在 $w_{Si}$ 为 0.08%的钢中，镀层稳定的机制是富铁层的形成，当硅含量 $w_{Si}$ 增加到 0.12%时，不再形成稳定的 $\Gamma$ 层。这种转变可能是在生成稳定富铁层时，系统随硅含量的少量增加而失稳的结果。

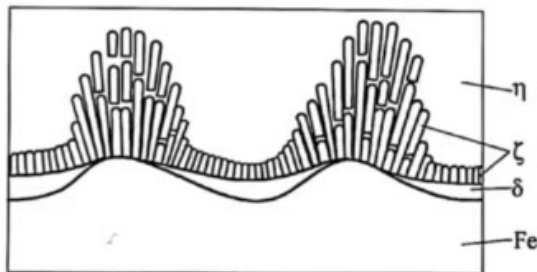


图 2-15 钢材凹凸表面的热浸镀锌层生长形态

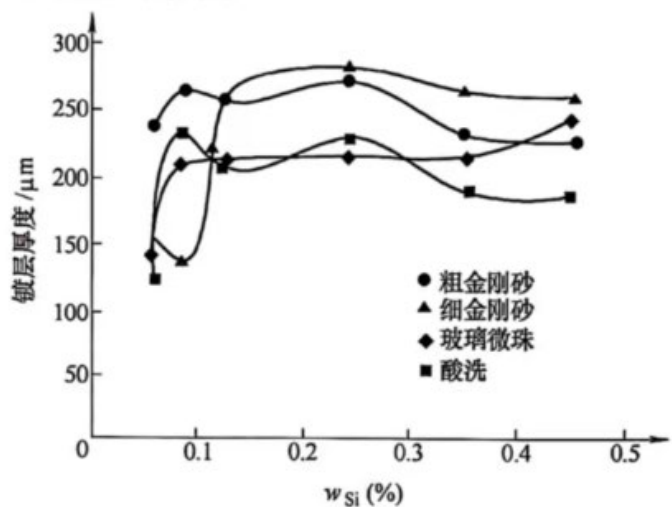
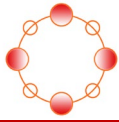


图 2-16 不同表面粗糙度钢材硅含量与热浸镀锌层厚度的关系

上述结果表明，细金刚砂与玻璃微珠处理钢的表面粗糙度虽然相近，但是由于形貌不同，最终得到的镀层的稳定性差别很大。因此，不能简单地将表面粗糙度用于评价是否产生活性镀层结构的参数。

### 1.3 残余应力

在实践中，钢铁工件热浸镀锌前大多经历过机械加工。对加工变形所增加的残余应力是



否会改变镀锌层的组织曾进行过大量的研究。D.Horstmann 等认为，热轧钢和冷轧钢都会在表面出现条痕或局部活性点。G.Hansel 在对相同硅含量的热轧钢和冷轧钢进行热浸镀锌时的结果也支持了这一观点。D.Horstmann 还发现临界硅含量的冷拔件在轧辊方向上形成条痕，这表明钢中的应变能加速了热浸镀锌层中铁的扩散而导致了活性。

热处理也被用来作为确定应变能对镀层反应影响的一种方法，但是这些结果有可能由氧化效应引起。化城配引起。A.J.Vazquez 等指出，在 550℃ 的较低温度下，热处理可引起镀层生长行为的改变。而 G.Hansel 发现，在 600℃ 再结晶处理 1h 不会影响镀层形成的活性。

G.E.Ruddle 等认为，对电解抛光的单晶试样不同的表面前处理可导致不同的硬度。对于这些试样没有因为表面应力的增加而导致活性增加的趋势。

G. Hansel 指出，在预先冷轧的钢板上再施加额外的冷轧加工，使厚度大约减少 55%，会导致活性的增加，最高的硅含量对应出现了最大的活性效应，从而得出应力作用是有效的结论。但是，在这种情况下表面的状态改变了，而且由于表面延展而使厚度减少约一半，相应地使亚表面氧化层的厚度也减少了，这可能会更易暴露更多的活性点。

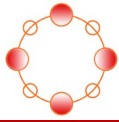
E. C. Mantle 的研究提出了在热浸镀锌中不存在应力效应的进一步证据。通过对钢试样进行喷砂处理后发现，改变喷砂条件后，晶格应力发生了变化，这些钢试样经热浸镀锌后都得到相同的镀层厚度。由此说明应力效应对镀层活性影响不明显。

然而，为了说明存储的应变能对热浸镀锌行为没有影响是很困难的，因为其他因素（如氧化效应、硅含量以及表面粗糙度效应等）均可能对热浸镀锌行为产生影响。许多试验证据表明，应力在活性现象中基本不起作用。

#### 1.4 表面晶粒位向

G. E. Ruddle 等曾进行了一系列试验，以确定晶粒位向对热浸镀锌反应的影响。将钢试样经打磨和抛光以去除表面的缺陷层后，用化学和电子抛光得到微观光滑表面。结果表明，硅含量非常低的钢无论取向如何都不呈现活性，对于涂层专用钢材，低的硅含量仅使与表面平行的具有 (111) 面的晶体上的镀层受到影响。对于硅含量稍高 ( $w_{Si}$  为 0.025%) 的钢试样，尽管由于表面取向的不同而使镀层的生长机制不同，在所有观察到的晶粒方向上都形成活性结构。该研究再次确证了圣德林效应，即活性随硅含量增加而增强，但产生活性结构的硅含量  $w_{Si}$  的下限降到接近 0.01%。

由此确定，当表面应力可以忽略且没有氧化效应时，微观光滑试样的活性结构可以在硅含量  $w_{Si}$  低至 0.01% 时形成，而且仅在这个转变点才观察到较明显的位向效应。在接近最大活性效应的硅含量 ( $w_{Si}$  约为 0.1%) 时，不论晶粒取向如何，镀层的不稳定性都会出现。这是因为在这一硅含量，组成热浸镀锌层的合金层中出现了热力学不稳定性。



M.No 在硅含量  $w_{Si}$  为 0.011%、0.089%和 0.143%，厚度为 2~3mm 的热轧钢管上分别进行沉积锌和热浸镀锌，研究了铁晶粒的位向对铁锌合金晶粒分布的影响，以确定钢的活性。结果表明，由于铁晶粒在钢表面的位向不同，沉积锌的密度和附着力或大或小；铁的（111）晶面与锌反应的活性较大，锌的附着与生长较快，可迅速覆盖整个晶粒并扩展到周围的晶粒上。该研究还认为，在钢的生产过程中形成的固溶态的硅使活性铁晶粒位向的形成相对容易，但是，钢表面的组织还依赖于钢的其他化学成分、钢材生产过程中的还原反应及热处理过程。

### 1.5 表面金相组织

表面晶粒的大小及形状也会影响到钢材的活性。一般认为，由于晶界效应明显，细品粒的钢活性较大。但是，这一因素的影响并不是很确切，有试验表明，不同的晶粒结构对活性的影响甚微。

另外，表面碳化物的形状和分布也影响钢的活性。一个普遍的观点认为，当渗碳体存在于铁晶粒中时，钢的活性高于渗碳体分布在晶界的情况。

对于上述含硅钢各种表面状态对热浸镀锌层的影响，可考虑热浸镀锌之前在镀件表面施加某种阻碍层，以阻碍在热浸镀锌的最初时刻锌与活性钢表面的直接接触。因此，可在含硅钢热浸镀锌之前，先在表面以电镀的方法沉积一层纯铁，或在热浸镀锌前用电镀或化学镀的方法沉积一层镍，能有效地在热浸镀锌初始时刻起到阻碍作用，同时镍也可在后期降低铁锌合金反应的活性。