

预镀镍对活性钢热镀锌的影响

Effect of Electrodeposited Ni Layer on the Galvanized Coatings of Reactive Steels

卢锦堂, 车淳山, 孔 纲, 许乔瑜, 陈锦虹

(华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510640)

LU Jin-tang, CHE Chun-shan, KONG Gang, XU Qiao-yu,
CHEN Jin-hong (College of Materials Science and Engineering,
South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

摘要: 研究了四种含硅钢板预镀镍后热浸锌时镀层的生长动力学, 以及镀层中合金相的形成和生长规律, 探讨了预镀镍对活性钢热浸锌镀层生长的抑制机理。实验结果表明: 预镀镍法可以显著降低活性钢镀锌层的快速生长, 获得厚度适宜、表面光亮、粘附性好的镀层。预镀镍钢板热浸锌时首先形成一系列的 Ni-Zn 合金 γ' , γ 和 δ_2 相, 随着进一步的扩散和反应, γ' , γ 和 δ_2 相逐渐消失, 生成了 Fe-Zn-Ni 三元金属间化合物 Γ_2 和 Fe-Zn 金属间化合物 Γ 和 δ ; 随后 Γ_2 相消失, 在 δ 相和液相 Zn 间生成块状的 ζ 晶粒, 并逐渐变成稳定致密的连续 ζ 层。钢板预镀镍后热镀锌时完全改变了 Fe-Zn 相的生长顺序, 明显延缓了 ζ 相的生长, 显著抑制了活性钢热浸镀锌层的异常生长。

关键词: 热浸镀锌; 电镀镍; 活性钢

中图分类号: TG174.443 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2006)06-0035-05

Abstract: Four types of steels containing 0.04%, 0.09%, 0.14% and 0.36% Si were electrodeposited 3 μm nickel layer and then galvanized in molten Zn at 450 $^{\circ}\text{C}$ for various periods of time respectively. Formation and growth of intermetallic compound layers on the surface of the specimens were investigated. The results show that the method of Ni-electrodeposited pretreatment can distinctively restrain the over-growth of the galvanized coatings of reactive steels and get eligible coatings with proper thickness, bright appearance and good adherence. EDS results show that a series of Ni-Zn alloys γ' , γ and δ_2 were first formed on the surface of the samples. With prolonged immersion time, the Γ_2 -Fe-Zn-Ni and δ -Fe-Zn were formed accompanied by the gradual disappearance of γ' , γ and δ_2 layer. After longer immersion time, the lumpy ζ -Fe-Zn occurred between δ and liquid Zn and the Γ -Fe-Zn did between steel substrate and δ . Subsequently, ζ was in the form of a continuous and compact layer. The method of Ni-electrodeposited pretreatment changed the formation of Fe-Zn intermetallic compounds. The growth of ζ was greatly delayed, therefore the abnormal growth of the galvanized coating of reactive steels was eliminated.

Key words: hot-dip galvanizing; electrodepositing Ni; reactive steel

钢的成分对热浸镀锌行为影响很大, 其中以钢中硅含量对热镀锌的影响最为显著。随着钢铁工业连续铸钢技术的普及, 钢中硅含量普遍得到提高。这类钢在热浸锌行业中多被称为活性钢(Reactive Steel)。活性钢在采用传统的热镀锌工艺镀锌时往往出现灰暗、超厚及粘附性差的镀层, 产品质量显著降低^[1-3]。

为了解决活性钢的镀层质量问题, 发展了多种镀锌技术, 如多元合金镀锌^[4,5], 高温镀锌^[6-8], 锌镍合金镀锌^[9]等。其中热浸锌镍合金技术是一种有效的

解决方法。但是采用这种方法需要定期往锌浴中补充锌镍合金, 并会使锌浴中锌渣增加, 镍的利用率降低。另外该技术仅对含硅量小于 0.25% 的活性钢有效。

为了解决含硅量大于 0.25% 的活性钢的镀锌超厚问题, 有人^[10]提出了先预镀镍再热镀锌的解决方法, 但未做深入研究。

本工作研究了电镀镍层对不同含硅钢的减薄作用, 并且通过研究 0.36% Si 钢的镀层组织变化阐明了其抑制镀层异常生长的机理。

1 实验材料与方法

1.1 含硅试样的制备

按照钢中的硅含量对热镀锌镀层的影响, 一般将含硅钢分为: 亚 Sandelin 钢($< 0.05\% \text{ Si}$), Sandelin 钢($0.05\% \sim 0.12\% \text{ Si}$), Sebisty 钢($0.12\% \sim 0.25\% \text{ Si}$)和过 Sandelin 钢($> 0.25\% \text{ Si}$)^[11]。本研究用工业纯铁和铁合金在 100kg 容量的真空感应炉中熔炼出四种典型含硅量(分别代表上述四种钢)的钢锭, 然后用小型轧机轧成 3mm 厚的热轧钢板。四种钢板的化学成分见表 1。

表 1 实验用钢板的化学成分(质量分数/%)
Table 1 The chemical compositions of the steel sheets (mass fraction/%)

No	C	Si	Mn	P	S
1	0.17	0.04	0.23	0.01	0.005
2	0.17	0.09	0.23	0.01	0.005
3	0.17	0.14	0.23	0.01	0.005
4	0.17	0.36	0.23	0.01	0.005

为了消除试样表面状态对镀锌的影响, 将实验用钢板用磨床进行磨削处理, 然后加工成 $40\text{mm} \times 30\text{mm} \times 3\text{mm}$ 的试片。

1.2 实验步骤

1.2.1 预镀镍

试样经碱洗酸洗后预电镀镍。镀液配方及工艺参数为^[12]: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 200g/L, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 50g/L, NaCl 10g/L, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$ 0.1~0.2g/L, $\text{pH}4\sim 5$, 温度 $25\sim 35^\circ\text{C}$, 电流密度 $2.5\text{A}/\text{dm}^2$ 。控制电镀时间使试样预镀镍层厚度为 $3\mu\text{m}$ 。

1.2.2 热浸镀锌

将预镀镍试样经轻微酸洗、水洗、浸溶剂(ZnCl_2 和 NH_4Cl 水溶液)助镀并烘干后镀锌, 然后水冷。镀锌温度为 $450^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 。热镀锌在置于坩埚电炉内的盛有 3kg 纯锌浴的石墨坩埚中进行。

1.3 显微组织分析

用铬酸水溶液作腐蚀剂, 用扫描电镜 (SEM: LEO 1530VP) 和能谱仪 (EDS: INCA 300) 分析镀层显微组织和微区化学成分, 确定合金相。

2 结果与分析

2.1 预镀 Ni 层后热浸锌反应的动力学

图 1a 为未镀 Ni 试样热镀锌后镀层合金层厚度与硅含量的关系, 可以看出镀层的生长呈现出典型的 Sandelin 效应, 钢中硅含量在 0.09% 和 0.36% 时镀层显著增厚。图 1b 为预镀 $3\mu\text{m}$ Ni 试样热浸锌后镀层厚度与硅含量的关系, 可以看出在预镀 Ni 后 Sandelin 效应受到明显抑制, 合金层厚度明显减薄, 厚度均在 $60\mu\text{m}$ 以下。

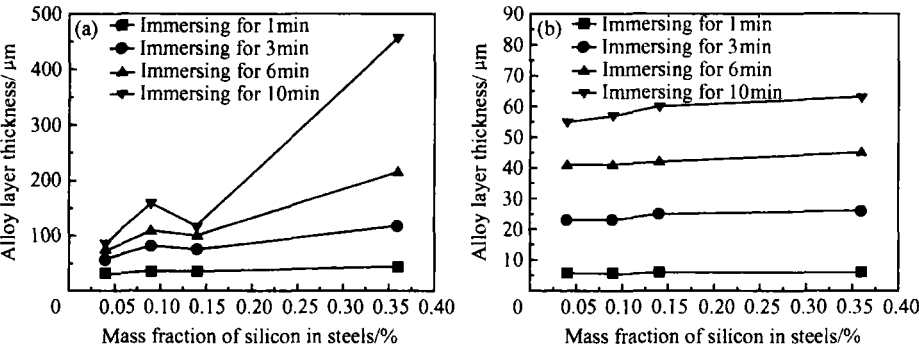


图 1 450℃ 镀锌后合金层厚度与钢中含硅量的关系 (a) 未预电镀 Ni; (b) 预电镀 $3\mu\text{m}$ Ni

Fig. 1 The silicon content of steels versus the thickness of alloy layers of the coatings when galvanizing the steel sheets in a zinc bath at 450°C for various immersion times (a) free of Ni layer; (b) electrodepositing $3\mu\text{m}$ thick nickel layer

2.2 预电镀 Ni 后热浸锌时合金相形成与变化规律

预镀镍试样热镀锌时, 由于钢中的含硅量对于镀层厚度及组织变化影响很小, 仅以 0.36% Si 钢为例研究预镀镍后镀锌组织的变化来说明组织的转变过程。

2.2.1 Ni 镀层与液相 Zn 反应的组织变化

预镀镍试样浸锌时, 由于在钢与液相锌之间存在一电镀 Ni 层, 所以热镀锌时首先发生的是 Ni 和液相

Zn 间的反应。锌是低熔点金属, 又处于熔点以上的温度, 其原子活动能力远大于固态的高熔点金属铁和镍, 所以浸锌过程中的扩散一直以锌的扩散为主^[13]。图 2 为 0.36% Si 钢预镀 $3\mu\text{m}$ 镍后浸锌 1min 的组织, EDS 分析结果见表 2。结果表明, 从铁基体起依次为残余 Ni 层, $\gamma\text{-NiZn}_{13}$, $\gamma\text{-Ni}_{15}\text{Zn}_{21}\text{-}\delta_2\text{-NiZn}_8$ 和 η 相, 与 Ni+Zn 二元平衡相图一致^[14]。在镍层完全被消耗之前镀层均保持为稳定致密的 Ni+Zn 合金相层。

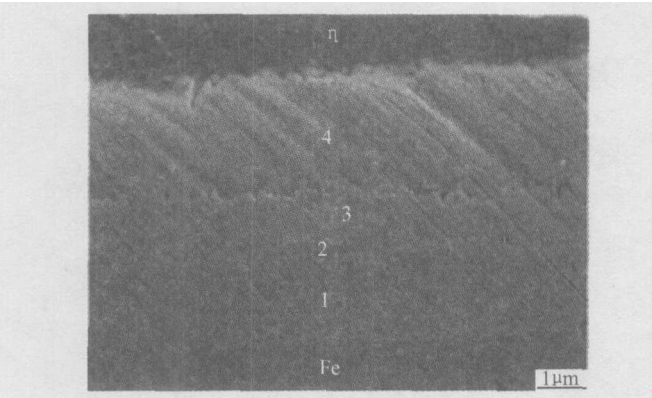


图2 0.36% Si 钢预镀 3μm 镍后浸锌 1min 的组织
Fig.2 Microstructure of 0.36% Si steel with 3μm Ni layer immersed in zinc bath for 1min

表2 图2中所测各点的电子探针结果

Table 2 EDS results of the points marked in fig.2

Element	Position, atom fraction/ %			
	1	2	3	4
Fe	2.37	0.55	0.56	0.61
Ni	96.68	22.22	19.40	10.86
Zn	0.95	76.23	80.04	88.53
Phase	Ni	γ'(Ni-Zn)	γ(Ni-Zn)	δ ₂ (Ni-Zn)

2.2.2 Ni 镀层消失后的反应

当 Ni 层消耗完后, 以 Fe-Zn 为主的扩散反应就迅速发生, 并在钢基界面生成 Fe-Zn 金属间化合物 δ 层, 而 γ', γ 和 δ₂ 相则先后转变成含 Fe 量较高的 Γ₂-Fe-Ni-Zn 相, 部分 δ₂ 相还会逐渐溶解到锌浴中, 如图 3 所示。由图 3 可以看到, δ₂/η 界面呈锯齿状。Γ₂/δ 界面不清晰且组织形貌类似, 但通过 EDS 分析并结合 Fe-Zn-Ni 三元相图^[15] 可以确定两者为不同相, EDS 结果见表 3。

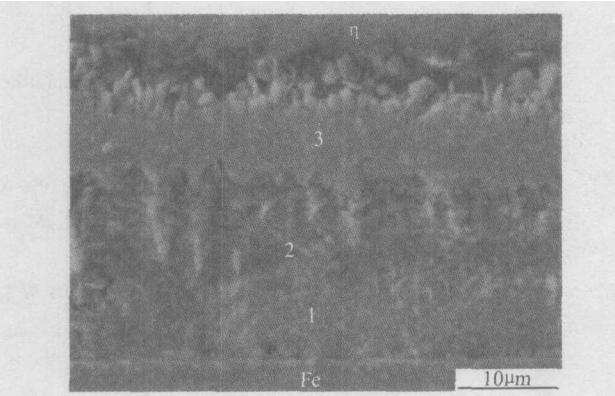


图3 0.36% Si 钢预镀 3μm 镍后浸锌 3min 的组织
Fig.3 Microstructure of 0.36% Si steels with 3μm Ni layer immersed in zinc bath for 3min

浸锌 6min 时, Zn-Ni 合金相 δ₂ 相和 Fe-Zn-Ni 三元相 Γ₂ 相全部消失, 在 δ 相与 η 相之间生成了含 Ni

的块状 ζ 相, 而在铁基体与 δ 相之间出现了 Fe-Zn 二元相 Γ 相, 见图 4。表 4 为图 4 中所测点的 EDS 结果。

表3 图3中所测各点的电子探针结果

Table 3 EDS results of the points marked in fig.3

Element	Position, atom fraction/ %		
	1	2	3
Fe	10.90	8.42	2.28
Ni	0.52	3.03	10.04
Zn	88.58	88.55	87.68
Phase	δ(Fe-Zn)	Γ ₂ (Fe-Zn-Ni)	δ ₂ (Ni-Zn)

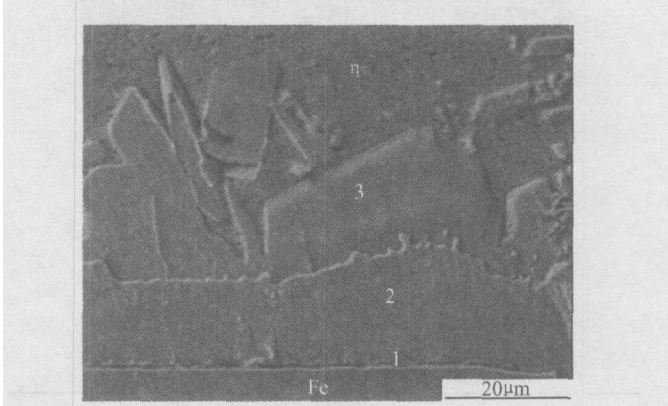


图4 0.36% Si 钢预镀 3μm 镍后浸锌 6min 的组织
Fig.4 Microstructure of 0.36% Si steels with 3μm Ni layer immersed in zinc bath for 6min

表4 图4中所测各点的电子探针结果

Table 4 EDS results of the points marked in fig.4

Element	Position, atom fraction/ %		
	1	2	3
Fe	22.08	12.06	6.33
Ni	0	0	0.81
Zn	77.92	87.94	92.86
Phase	Γ(Fe-Zn)	δ(Fe-Zn)	ζ(Fe-Zn)

经过更长的浸锌时间后, δ 相层明显增厚, ζ 相厚度则有所减薄, 成为附着在 δ 相之上的层状组织, 外观上已经不具有 ζ 相晶粒的几何特征, 看不到 ζ 晶粒之间的晶界, Γ 相变得较连续, 但厚度变化不大, 如图 5。表 5 为图 5 中所测点的 EDS 结果。

2.3 预镀镍层抑制活性钢热镀锌层生长的机理

未预镀 Ni 的钢在热镀锌时, 由于 Fe-Zn 的互扩散使锌液前沿易于达到 ζ 相形核生长的条件, ζ 相为优先形成相。而含硅钢在预电镀 Ni 层后再热镀锌时, Fe-Zn 金属间化合物不是在液锌和钢基界面首先形成的, 而是在 Fe-Zn-Ni 三元金属间化合物 Γ₂ 相与钢基体之间形成的, 由于两个固相间的扩散要比固液扩散慢, 则锌的扩散明显减慢, 含铁较高的 δ 相为优

先生成相, 然后随着扩散的进行出现了 Γ 相和 ζ 相。由于 δ 相层生长的越来越厚, ζ 相生长所需要的 Fe 原子难以从铁基体一侧扩散过来, 生长速度就越来越缓慢, 无法向锌浴纵深处生长, 块状 ζ 相横向合并且形成致密稳定的一层。

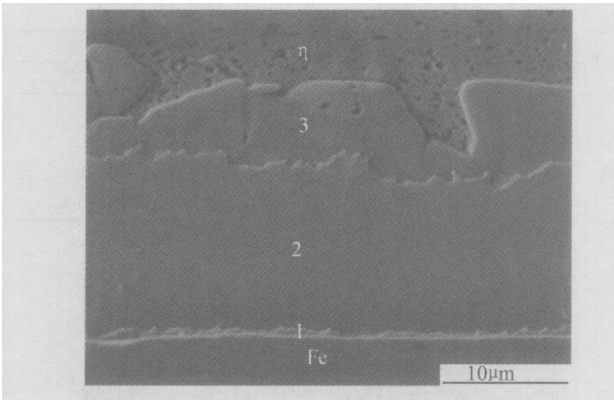


图 5 0.36% Si 钢预镀 3μm 镍后浸锌 10min 的组织

Fig. 5 Microstructure of 0.36% Si steels with 3μm Ni layer immersed in zinc bath for 10min

表 5 图 5 中所测各点的电子探针结果

Table 5 EDS results of the points marked in fig. 5

Element	Position, atom fraction / %		
	1	2	3
Fe	18.61	9.71	6.72
Ni	0	0	0
Zn	81.39	90.29	93.28
Phase	Γ (Fe-Zn)	δ (Fe-Zn)	ζ (Fe-Zn)

图 6 为钢板预电镀 Ni 后热镀锌过程中合金相扩散转变的一个可能的成分变化路径图。从图 6 可以看到, 在由 Ni-Zn 为主的扩散反应向 Fe-Zn 为主扩散反应转变过程中, 合金相的成分经历了 Fe-Zn-Ni 三元相区 Γ_2 区 (Γ_2 相成分见表 3), 随着扩散反应进行, 合金相中 Fe 含量增加, Ni 含量减少, 将优先生成 δ 相 (图中标出的成分点为图 2 和图 3 的数据点)。

活性钢出现异常组织是由于 ζ 相的异常生长, 在钢表面预镀镍后热镀锌时改变了 Fe-Zn 相的生长顺序, 明显抑制了 ζ 相的异常生长。

3 结论

(1) 预电镀镍法可以显著抑制活性钢热浸镀锌层的异常生长, 获得厚度适宜、表面光亮, 粘附性好的镀层, 且对含硅量 0.36% 钢的作用尤为明显。

(2) 预镀镍钢板热浸镀锌后首先形成一系列的 Ni-Zn 合金 γ' , γ 和 δ_2 相, 随着进一步的扩散和反应,

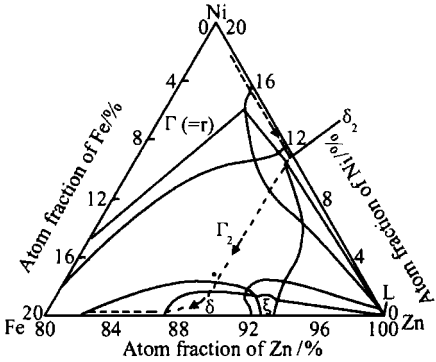


图 6 预电镀 Ni 后镀锌的扩散反应的一个假想路线图,

黑点为图 2 和图 3 中所测数据点

Fig. 6 A possible route of the change from Ni-Zn phases to Fe-Zn phases when the silicon-containing steels with electrodepositing a Ni layer are galvanized, the black points are the compositions examined in fig. 2 and fig. 3

γ' , γ 和 δ_2 相逐渐消失, 生成了 Fe-Zn-Ni 三元金属间化合物 Γ_2 和 Fe-Zn 金属间化合物 Γ 和 δ , 随后 Γ_2 相消失, 在 δ 相和 Zn 浴间生成块状的 ζ 晶粒, 并逐渐变成稳定致密的 ζ 层。

(3) 预镀镍钢板热浸镀锌时完全改变了 Fe-Zn 相的生长顺序, 首先生成致密的 δ 相而不是疏松的 ζ 相, 明显延缓了 ζ 相的生长。

参考文献

[1] MACKOWIAK J, SHORT N R. Metallurgy of galvanizing coatings[J]. Inter Mater Review, 1979, (1): 1- 19.

[2] MARDER A R. The metallurgy of zinc-coated steel[J]. Prog Mater Sci, 2000, 45: 191- 271.

[3] FOCT J, PERROT P, REUMONT G. Interpretation of the role of silicon on the galvanizing reaction based on kinetics, morphology and thermodynamics[J]. Scripta Metall Mater, 1993, 28: 1195- 1200.

[4] CHEN Z W, KENNON N F, SEE K B. Technigalva and other developments in batch hot-dip galvanizing[J]. JOM, 1992, 44(1): 22 - 27.

[5] YOSHITAKA A, MASAHIRO A. Transformation of Fe-Al phase to Fe-Zn phase on pure iron during galvanizing[J]. Mater Sci Eng, 1998, A254: 305- 310.

[6] CHIDAMBARAM P R, RANGARAJAN V, VAN OOIJ W J. Characterization of high temperature hot dip galvanized coatings[J]. Surf Coat Tech, 1991, 46: 245- 253.

[7] VERMA A R B, VAN OOIJ W J. High-temperature batch hot-dip galvanizing. part1. general description of coatings formed at 560℃ [J]. Surf Coat Tech, 1997, 89: 132- 142.

[8] VERMA A R B, VAN OOIJ W J. High-temperature batch hot-dip galvanizing. part2. comparison of coatings formed in the temperature range 520~ 555℃[J]. Surf Coat Tech, 1997, 89: 143- 150.

[9] REUMONT G, PERROT P, FOCT J. Thermodynamic study of

the galvanizing progress in a Zn-0.1% Ni bath[J]. J Mater Sci, 1998, 33: 4759- 4768.

[10] KREPSKI R P. Nickel-based pretreatments to solve the silicon steel galvanizing problem[A]. Proc 15th Inter Galva Conf[C]. Rome: EGGA, 1988. 1- 4.

[11] SCHULZ W D, SCHUBERT P, THIELE M. An alternative approach to explaining the effect on the galvanizing reaction [A]. Proc 20th Inter Galva Conf[C]. Amsterdam: EGGA, 2003. 61- 64.

[12] 表面处理工艺手册编审委员会. 表面处理工艺手册[M]. 上海: 上海科学技术出版社. 1991. 240- 248.

[13] 大西正己, 若松良 , 佐佐木辉 . Fe-Zn 拡散対における金属間化合物相の形成について[J]. 日本金属学会誌, 1973, 37(7): 24- 730.

[14] GEORGE P, VASSILEV, TOMAS G A, et al. Thermodynamic optimization of the Ni-Zn system[J]. J Phase Equilibria, 2000, 21(3): 287- 290.

[15] PERROT P, REUMONT G. Thermodynamic description of cross formation when galvanizing silicon steels in Zn-Nickel baths[J]. J Phase Equilibria, 1994, 15(1): 479- 482.

收稿日期: 2005-05-25; 修订日期: 2005-12-01

作者简介: 卢锦堂(1946-), 男, 教授, 博导, 主要从事金属材料表面物理与化学研究, 联系地址: 广州市华南理工大学材料科学与工程学院(510640)。

(上接第12页)

金的高温持久性能没有影响, 但室温拉伸延伸率与新材料合金相比有所下降; 当返回料加入量为100%时, 其高温持久寿命和室温拉伸延伸率均不能满足技术条件要求。

参考文献

[1] B B 谢多洛夫. 铸造高温合金冶炼工艺中的冶金原则[J]. 航空材料学报, 1996, 11(增刊): 6- 13.

[2] 袁超, 郭建亭, 王铁利, 等. 返回料添加比例对铸造钴基高温合金 K640S 组织与性能的影响[J]. 金属学报, 2000, 39(9): 961- 965.

[3] 陈荣章, 王罗宝, 王玉屏. 高强度定向凝固高温合金 DZ22 的研究与应用[J]. 航空材料学报, 1991, 11(1): 1- 11.

[4] 黄乾尧, 李汉康. 高温合金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000.

[5] FEGAN S, KATTAMIS T Z, MORRAL J. Variation of MC carbide geometry with local solidification time in cast inconel 713C alloy[J]. Mater Science, 1975, 10(7): 103- 104.

[6] 周波, 赵明汉, 赵京晨. 返回炉料添加量对 K4169 合金性能的影响[J]. 钢铁研究学报, 2003, 15(7): 196- 199.

[7] 王定刚, 肖程波, 张国庆, 等. 壳型温度对 K465 合金微观组织和力学性能的影响[J]. 钢铁研究学报, 2003, 15(7): 208- 211.

收稿日期: 2005-10-28; 修订日期: 2006-03-26

作者简介: 余乾(1969-), 女, 工程师, 本科, 主要从事铸造高温合金的研究, 联系地址: 北京 81 信箱 1 分箱(100095)。

(上接第16页)

[4] LUO Z P, SONG Y G. A TEM study of the microstructure of SiC_p/ Al composite prepared by pressureless infiltration method [J]. Scripta Materialia, 2001, 45(10): 1183- 1189.

[5] PECH-CANUL M I, KATZ RN, MAKHLOUF M M. Optimum conditions for pressureless infiltration of SiC_p preforms by aluminum alloys [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2000, 108: 68- 77.

[6] SAHIN Y, ACLAR M. Production and properties of SiC_p reinforced aluminium alloy composites [J]. Composites A, 2003, 34: 709- 718.

[7] ZULFIA A, HAND R J. The production of Al-Mg alloy/SiC metal matrix composites by pressureless infiltration [J]. Journal of Materials Science, 2002, 37(5): 955- 961.

[8] CHO KYUNG-MOX, CHOI II-DONG, PARK IKMIN. Thermal properties and fracture behavior of compositionally graded Al-SiC_p composites [J]. Materials Science Forum, 2004, 479-

452: 621- 624.

[9] LOGN KATHRYN. Spray deposition processing of Al/SiC MMC armor materials and Ta alloys for army applications [R]. Washington: US Army Research Office, 1998.

[10] SKAGGS S R. A brief history of ceramic armor development [J]. Ceramic Engineering and Science Proceedings, 2003, 24(3): 337- 349.

[11] 崔岩. SiC_p/6061Al 复合材料的制备及界面研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 1997.

[12] 蒋咏秋, 陆逢开, 顾志建. 复合材料力学[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 1990.

收稿日期: 2005-12-09; 修订日期: 2006-03-13

作者简介: 陈续东(1982-), 男, 硕士研究生, 主要从事金属基复合材料的研究, 联系地址: 北京 81 信箱 3 分箱(100095)。