

基板晶体学特征对镀层相结构及抗粉化性能的影响

邓永刚, 潘恩宝, 李云龙, 邱洪双

(东北大学 轧制及连轧自动化国家重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 为了改善合金化镀锌板镀层的抗粉化性能,研究了基板晶体学特征对合金化镀层相结构及抗粉化性能的影响.结果表明: γ 织构增加基板成型性的同时抑制镀层内裂纹源的萌生;板面织构(111) - (113) - (313)//RP (轧面)在镀锌过程中,抑制 ζ 相的生成,促进 δ 相的生成;板面织构(001) - (101)//RP促进 ζ 相的生成.在合金化退火过程中镀锌板 ζ 相转变为 δ 相,最后变为 Γ 相,导致镀层内产生不同相结构,进而影响镀层的抗粉化性能与基板之间的黏附力.此外,增加基板上 $\{113\}\langle 110\rangle$ 体积分数与 $\{111\}\langle 110\rangle$ 体积分数的比值,更有利于镀层内非基面织构的生成,增加合金化镀层的塑性.另外,基板表面的大、小角度晶界的体积分数也是影响镀层相结构的主要因素.

关 键 词: 合金化镀锌层;晶体学特征;粉化抗力;镀层相结构

中图分类号: TG 178

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2018)08-1127-06

Effect of Substrate Steel Crystallographic Features on Coating Phase Structure and Powdering Resistance

DENG Yong-gang, PAN En-bao, LI Yun-long, QI Hong-shuang

(State Key Laboratory of Rolling and Automation, Northeastern University, Shenyang 110819, China.

Corresponding author: DENG Yong-gang, E-mail: yonggangdeng@126.com)

Abstract: In order to improve the powdering resistance of galvanized coating, the effects of substrate steel crystallographic features on the galvanized (GA) coating phase structure and powdering behavior were studied. The results show that γ texture can improve the formability of substrate and restrain the crack propagation of coating. The presence of (111) - (113) - (313)//RP at the top of the substrate promotes the formation of δ phase. However, ζ phase with high growth rate are formed on (001) - (101)//RP of substrate steel. ζ phase is transformed into δ phase and finally transformed into Γ phase during the galvanized processes and led to different phase structures, thus affecting powdering properties and adhesive between coating and substrate. Additionally, both the ratio of volume fraction of $\{113\}\langle 110\rangle$ to that of $\{111\}\langle 110\rangle$, and the fraction of high (low) energy boundaries play a vital role in the formation and growth of Fe-Zn intermetallic phase.

Key words: galvanized coating; crystallographic features; powdering resistance; coating phase structure

合金化热镀锌板(简称GA钢板)具有良好的耐腐蚀性能、焊接性能、涂装性能,被广泛应用于汽车面板^[1-3].所谓GA钢板,是将镀锌层进行扩散退火处理获得的钢板.在合金化退火过程中Fe和Zn相互扩散形成了不同的合金相,如 Γ ($\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$), Γ_1 (FeZn_4 或 $\text{Fe}_{11}\text{Zn}_{40}$), δ_1 (FeZn_7 或 FeZn_{10}), ζ (FeZn_{13}),镀层中Fe的质量分数通常在9%~12%之间^[4-5].合金相比较脆,导致

GA板在冲压过程中出现镀层粉化,影响冲压过程,恶化耐蚀性能和涂装后外观,因此改善GA钢板镀层抗粉化性能一直是研究的热点.

GA板镀层抗粉化性能主要由镀层内的相结构、镀层厚度和镀层内Fe含量所决定.目前公认,镀层越厚,粉化量越大;而厚度一定时,铁含量越高,粉化量越大.另外,镀层中 Γ 相厚度的增加会导致镀层抗粉化性能的恶化,尤其是超过 $1\text{ }\mu\text{m}$

时,镀层抗粉化能力会迅速下降^[6];而镀层内的组织和化学成分受到诸多因素的影响,如基板成分及表面状态,合金化工艺和锌液成分等. Chakraborty 等^[3]针对基板表面织构对合金化镀层相结构的影响进行了一些报道,认为基板表面晶粒不同的取向,影响镀层内 ζ 相的生长速率,影响镀层的织构;但是关于基板表面织构在热镀锌及合金化过程中镀层的生长过程还有待进一步研究.

1 实验材料和实验方法

选取工业用普通冷轧基板,主要化学成分(质量分数,%)为:C 0.022,Mn 0.18,Si 0.004,P 0.008,S 0.008,N 0.003. 基板厚度为 0.8,1.2

和 1.6 mm,镀锌及合金化工艺在镀锌生产线上进行,退火及镀锌工艺如表 1 所示.

试样表面及截面的组织利用光学显微镜(OM)和扫描电镜(SEM)观察;表面的物相通过 XRD 确定;截面上的相分布通过电子探针(EPMA)成分分析并结合 Fe-Zn 相图来确定;镀层平均铁含量由 ICP-AES 测量;基板表面的晶体学特征通过 EBSD 分析;利用三点弯曲试验和搭接剪切实验测量镀层的粉化量和与基板之间的附着力. 在进行三点弯曲试验时为了避免不同基板厚度对镀层粉化产生的影响,通过 Abqus 计算可知,1#样品弯曲 90°,2#样品为 78°,3#样品为 71°时,基板表面产生的应变相同.

表 1 退火及镀锌工艺参数
Table 1 Processing parameters for annealing and galvanizing

试样编号	基板厚度 mm	退火温度 K	锌液中 w_{Al} %	入锌锅温度 K	锌液温度 K	带速 $m \cdot min^{-1}$	合金化温度 K
1#	0.8	1 093	0.135	753	729	100	795
2#	1.2	1 087		755			783
3#	1.6	1 095		749			773

2 结果与讨论

2.1 合金化镀层组织分析

由图 1 的 XRD 结果可以看出,3 个锌层的表

面均为 δ 相,2#锌层和 3#锌层表面存在明显的火山口形貌,3#锌层存在明显的裂纹,表明 2#和 3#锌层脆性较大,而且不同的表面形貌影响了镀层的表面发射率,影响红外测温时的精确度.

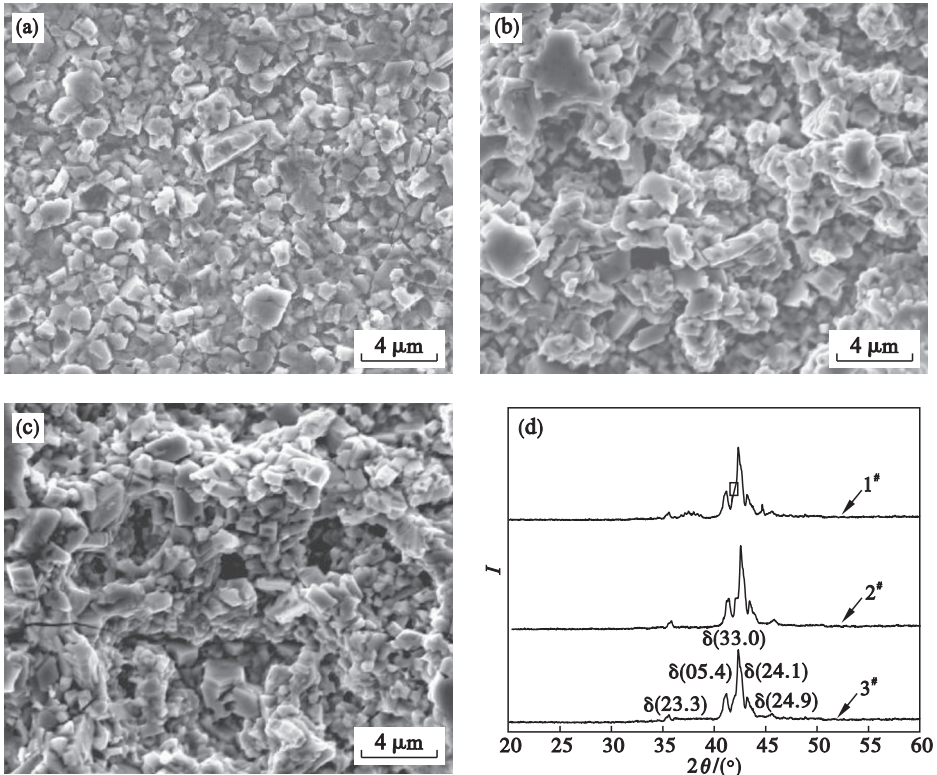


图 1 合金化镀层表面扫描形貌和 XRD 物相分析结果
Fig. 1 SEM micrographs of the surface and XRD patterns of galvannealed coating
(a)—1#试样;(b)—2#试样;(c)—3#试样;(d)—XRD 物相分析.

为了确定镀层的相结构,利用 EPMA 对镀层截面进行成分分析(图 2),并结合各相的 Fe 含量得到 3 个镀层的相结构分布;利用 ICP-AES 测定了镀层内的平均 Fe 含量,结果如表 2 所示.可以看出,3 个镀层的厚度几乎相同(约 8.5 μm),对镀层抗粉化性能影响最大的两个因素 Γ 相层的厚度和镀层中平均 Fe 含量,按照 1 $^\#$ < 2 $^\#$ < 3 $^\#$ 的顺序增加.相应的 3 点弯曲后镀层的粉化量按着 3 $^\#$ > 2 $^\#$ > 1 $^\#$ 的顺序降低(1 $^\#$, 2 $^\#$ 和 3 $^\#$ 分别为 0.94, 1.06 和 1.12 g/m^2),搭接剪切测试后的结果为镀层与基板之间的附着力分别为 9.35, 10.12 和 11.00 MPa.由镀锌工艺可知,3 个带钢试样的退火和镀锌工艺基本相同,只是合金化温度有所不

同,1 $^\#$ 带钢的合金化温度最高,3 $^\#$ 带钢的合金化温度最低,2 $^\#$ 带钢介于两者之间.当考虑镀层的表面发射率时,2 $^\#$ 和 3 $^\#$ 带钢由于表面凹坑(火山口形貌)的存在,样品的表面发射率大于 1 $^\#$ 带钢,这表示在线测温时 1 $^\#$ 带钢的温度大于实测温度,1 $^\#$ 带钢与 3 $^\#$ 带钢的实际温差大于 22 $^\circ\text{C}$.一般来说,当其他参数固定,随着合金化温度的提高,Fe 向镀层内的扩散速率加快,镀层内的 Γ 相层厚度和平均 Fe 含量都增加;但是本实验得到了不同的结果,这主要是由于某些原因使得合金化退火过程中 Fe 元素向镀层中的扩散速率降低.合金化镀层的抗粉化能力及附着力与镀层的相结构有关,而相结构与基板表面织构有密切联系.

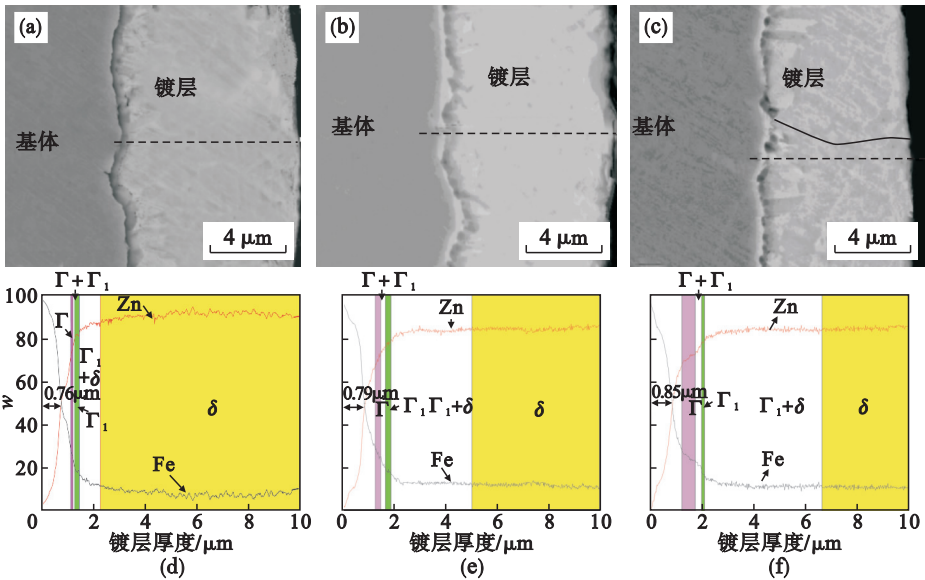


图 2 合金化镀层截面 SEM 形貌及成分分析曲线
Fig. 2 Cross-sectional SEM micrographs and compositional analyses of the galvannealed coating
(a), (d)—1 $^\#$ 试样; (b), (e)—2 $^\#$ 试样; (c), (f)—3 $^\#$ 试样.

表 2 合金化镀层中 Fe-Zn 相分布
Table 2 Fe-Zn phase distribution in the galvannealed coating

镀层相	Γ_1	$\Gamma + \Gamma_1$	Γ_1	$\Gamma_1 + \delta$	δ	镀层中平均 $w_{\text{Fe}}/\%$
各相 $w_{\text{Fe}}/\%$	23.5 ~ 28	19.5 ~ 23.5	17 ~ 19.5	11.5 ~ 17	7 ~ 11.5	
1 $^\#$	0.10	0.07	0.17	0.81	7.50	10.7
2 $^\#$	0.22	0.17	0.21	3.16	5.0	11.3
3 $^\#$	0.51	0.24	0.12	4.53	3.36	11.8

2.2 基板表面织构和镀层相结构与抗粉化性能的关系

从以上结果可以看出,合金化镀层的抗粉化性能按照 1 $^\#$ > 2 $^\#$ > 3 $^\#$ 的顺序增强,这主要与镀层中存在较厚的 Γ 相和较高的 Fe 含量有关;而镀层与基板之间的附着力随着镀层中 Γ 相的增加而增加,这主要是由于在 Γ 相与基板交界的 Γ - αFe 界面上存在一层约 100 nm 厚的台阶,随着合

金化程度的提高,镀层的附着力增加.
表面晶体学织构对镀层的生长有重要影响.Chakraborty 等^[7]研究认为(111), (113) 和(313)板面织构不利于 ζ 相的生长,而(001)和(101)板面织构促进 ζ 相的生长.图 3 为不同基板的表面织构,可以看出 1 $^\#$ 和 2 $^\#$ 带钢存在较多的(001)和(101)板面织构,3 $^\#$ 带钢存在较多的(111), (113)和(313)板面织构;这意味着 1 $^\#$ 和 2 $^\#$ 带钢在镀锌

过程中基板和锌层之间更有可能存在 ζ 相,而 3[#] 基板不利于 ζ 相的生长,更有可能在界面生成 δ 相.图 4 为镀锌后 1[#] 和 3[#] 带钢镀层截面成分分

析,证实了这一推理.而在合金化退火过程中, ζ 相转变为 δ 相、 δ 相转变为 Γ 相,也是由于 3[#] 锌层 Γ 相较厚,镀层中平均 Fe 含量较高.

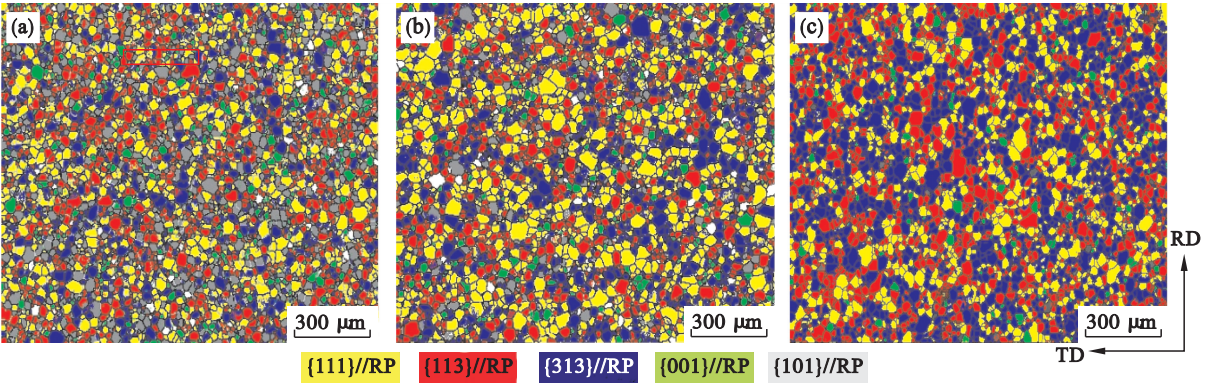


图 3 EBSD 取向图
Fig. 3 Color coded maps from EBSD
(a)—1[#] 试样; (b)—2[#] 试样; (c)—3[#] 试样.

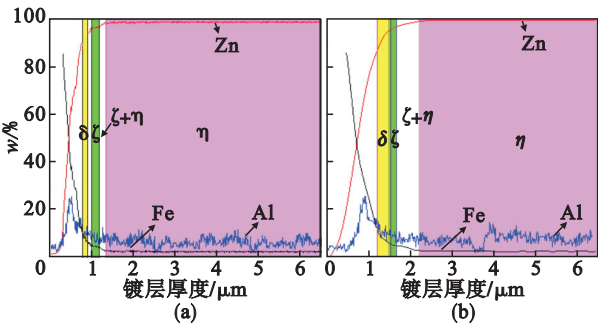


图 4 热镀纯锌层的成分曲线
Fig. 4 Composition analysis plots of galvanized coatings
(a)—1[#] 试样; (b)—2[#] 试样.

图 5 为不同基板表面晶界特征分布统计图,可以看出 1[#] 基板的小角度晶界 + 重位点阵晶界及大角度晶界分别占 38.9% 和 61.1%, 2[#] 基板为 34.4% 和 66.6%, 3[#] 基板为 25.2% 和 74.8%. 由于合金化反应开始在基板上晶界处进行,大角度晶界能量较高,更有利于合金化退火过程中 Fe 向锌层中扩散,因此镀层中 Fe 含量 3[#] 最高,1[#] 最低,而 2[#] 介于两者之间.

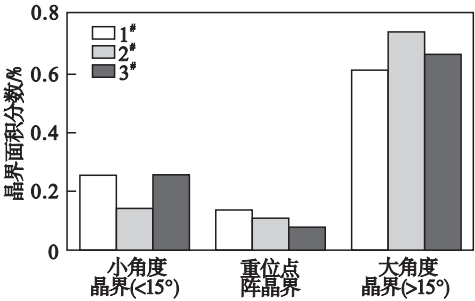


图 5 基板表面晶界特征分布

Fig. 5 Grain boundary features distribution of substrate steel

先前的研究^[8]指出,板面上的 $\{113\}\langle 110\rangle$ 与 $\{111\}\langle 110\rangle$ 织构体积分数的比值影响镀层中 δ 晶织构的生长, $\{113\}\langle 110\rangle$ 与 $\{111\}\langle 110\rangle$ 体积分分数比值越大, δ 晶越容易产生非基面织构 $\{01,3\}\langle uvw\rangle$. 图 6 为 3 个带钢基板的取向图及各取向的体积分数. 基于式 (1) 可知,一个非基面织构意味着 λ 介于 $0\sim 90^\circ$ 之间. 所以轴向应力的分切应力会作用于锌晶上,使得锌晶容易发生滑移和旋转,从而更容易发生塑性变形,导致变形时镀层的粉化量更少.

$$\tau = \frac{P}{S} \cos \lambda . \quad (1)$$

式中: P 为轴向应力; S 为基面的面积; λ 为力与滑移方向之间的夹角.

图 7 为不同基板的 $\Phi_2 = 45^\circ$ ODF 图,从中可以看出,3 个基板都展现了较强的 $\{111\}$ 织构;峰值都在 $\{111\}\langle 110\rangle$,说明 3 个基板都具有较强的深冲性能,然而 1[#] 基板 $\{111\}$ 织构要强于 2[#] 基板, 3[#] 基板的 $\{111\}$ 织构最弱. 图 8 为 1[#] 和 3[#] 镀层在开始变形 ($\varepsilon = 0.01$) 时镀层的形貌,可以看出,相对于 1[#] 镀层,在开始变形时 3[#] 镀层内存在更多的裂纹源,说明基板的成形能力也会影响到镀层的成形能力,与 Cheng 等^[9] 的研究结果相同,他们认为,当基板具有较好的成形能力时,变形会抑制镀层内裂纹源的产生.

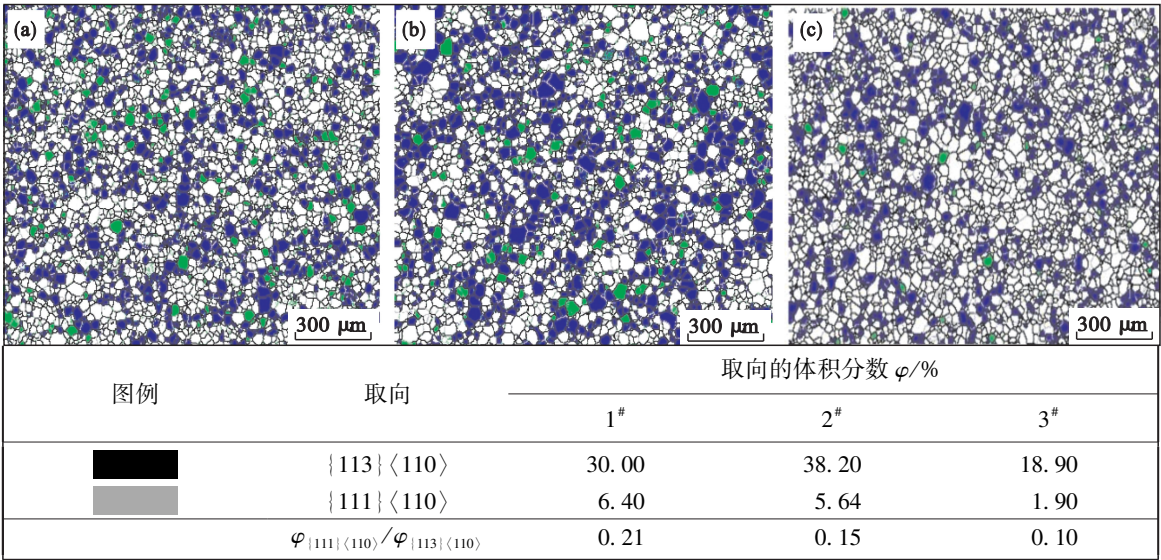


图 6 基板表面织构

Fig. 6 Color coded maps of crystal orientation of substrate steel samples

(a)—1[#]试样；(b)—2[#]试样；(c)—3[#]试样.

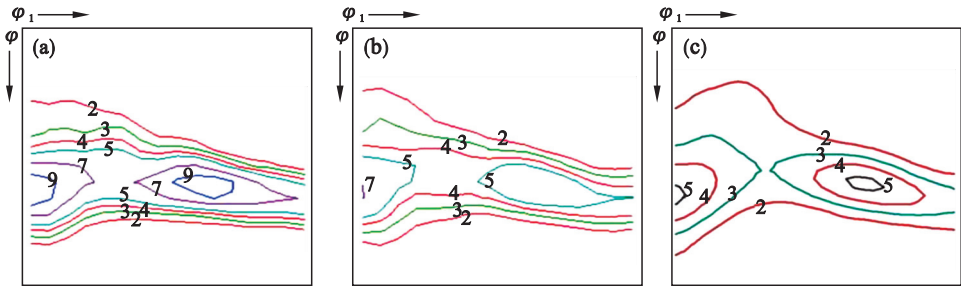


图 7 $\Phi_2=45^\circ$ 基板 ODF 图

Fig. 7 ODF sections of substrate steel($\Phi_2=45^\circ$)

(a)—1[#]试样；(b)—2[#]试样；(c)—3[#]试样.

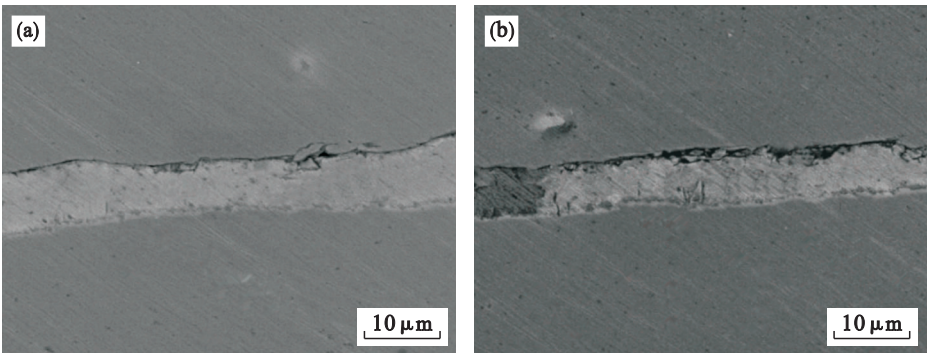


图 8 变形时镀层内的裂纹源($\varepsilon=0.01$)

Fig. 8 Crack sources in the coatings during deformation

(a)—1[#]试样；(b)—2[#]试样.

3 结 论

- 1) γ 织构增加基板成形性的同时抑制合金化镀层内裂纹源的萌生.
- 2) 板面织构 $(111)-(113)-(313)//RP$ (轧面)在镀锌过程中不利于 ζ 相的生成, 促进 δ

相的生成;而板面织构 $(001)-(101)//RP$ 促进 ζ 相的生成. 镀锌板在合金化退火后, ζ 相转变为 δ 相, δ 相转变为 Γ 相, 导致合金化镀层内产生不同的相结构, 进而影响镀层的抗粉化性能和镀层与基板之间的黏附力.

(下转第 1136 页)