

GA 镀层在冷轧变形下的组织形貌和耐蚀性分析

胡贤磊^{1,2} 覃柱坚¹ 牛春来¹ 柯迪文¹ 支颖¹

(1 东北大学轧制技术及连轧自动化国家重点实验室,沈阳 110819; 2 苏州东宝海星金属材料科技有限公司,张家港 215600)

摘要:对铁锌合金化(Galvannealed, GA)镀层板进行冷轧变形,探究不同压下率下GA镀层的形貌、元素分布以及耐腐蚀性能的变化规律。结果表明,轧制前原始镀层主要由 $\delta(\text{FeZn7})$ 和 $\Gamma(\text{FeZn10})$ 相组成,镀层表面存在自由Zn层,且有疏松孔洞,孔洞沿轧向变形为针状,密度逐渐减少,压下率 $>40\%$ 时,针状微孔洞消失。随冷轧压下率增大镀层厚度不断减薄,镀层和基体的硬度增大,较大压下率时,界面处呈现锯齿形。压下率的变化对Zn、Fe元素分布影响不大,镀层与基体界面处存在富铁扩散层;压下率 $>20\%$ 时,镀层发生一定破碎,界面处开始存在少量O元素;GA镀层板腐蚀失质量随着时间的增加趋于平缓,不同压下率下的GA镀层板失质量相差不大,镀层经过轧制之后仍对基体起到良好保护。

关键词:GA 镀层 压下率 冷轧 组织形貌 耐腐蚀性

中图分类号:TG174 文献标识码:B DOI: 10.19710/J.cnki.1003-8817.20220052

Microstructure & Corrosion Resistance Analysis of GA Coating under Cold Rolling Deformation

Hu Xianlei^{1,2}, Qin Zhujian¹, Niu Chunlai¹, Ke Diwen¹, Zhi Ying¹

(1.State Key Laboratory of Rolling and Automation, Northeastern University, Shenyang 110819; 2. Suzhou Dongbaohaixing Metal Material Science and Technology Co., Ltd., Zhangjiagang 215600)

Abstract: The Galvannealed(GA)-coated sheets are subjected to cold rolling deformation, and the changes in the morphology, element distribution and corrosion resistance of the GA coating at different reduction rates are explored. The results show that the original coating before rolling is mainly composed of $\delta(\text{FeZn7})$ and $\Gamma(\text{FeZn10})$ phases, and a free Zn layer with loose distributed holes is found on the surface of the coating. The holes are deformed into needle shape along the rolling direction, and the density gradually decreases. When the reduction rate is greater than 40%, the needle-like micro-holes disappears. With the increase of cold rolling reduction rate, the thickness of the coating layer decreases continuously, and the hardness of the coating layer and the substrate increases. When the reduction ratio is larger, the interface presents a zigzag shape. The change of reduction rate has little effect on the distribution of Zn and Fe elements, and there is an iron-rich diffusion layer at the interface between the coating and the substrate. When the reduction rate is greater than 20%, the coating is broken to a certain extent, and a small amount of O element begins to exist at the interface of the coating and the substrate. The weight loss of GA coated sheet under corrosion tends to be gentle with the increase of time, and the difference of loss weight between different reduction rates is small, and the coating after rolling still protects the substrate well.

Key words: GA coating, Reduction ratio, Cold rolling, Microstructure, Corrosion resistance

1 前言

随着能源危机和环境问题的日益加剧,汽车

轻量化已经成为世界汽车工业可持续发展的必然道路。热成形工艺与轧制差厚板技术的结合,既提高了车身的强度,又减少了车身材料的浪费,成

作者简介:胡贤磊(1975—),男,副教授,博士学位,研究方向为变厚度板带材制备工艺开发和应用,板带材轧制过程数学模型开发。

基金项目:辽宁省自然科学基金项目(2020-MS-079);中央高校基本科研业务费项目(N2107014)。

参考文献引用格式:

胡贤磊,覃柱坚,牛春来. GA 镀层在冷轧变形下的组织形貌和耐蚀性分析[J]. 汽车工艺与材料, 2023(1): 1-7.

HU X L, QIN Z J, NIU C L, et al. Microstructure & Corrosion Resistance Analysis of GA Coating under Cold Rolling Deformation [J]. Automobile Technology & Material, 2023(1): 1-7.

为各个汽车厂家减重降排方案之一^[1-3]。热冲压成形技术既可以解决传统高强度钢冷冲压成形难的问题,又能提高成形零件的强度和精度^[4]。早期热成形工艺使用的钢板表面没有镀层,导致奥氏体化过程中,钢板表层产生氧化和脱碳等缺陷,直接影响表面质量和使用效果^[5]。为克服这种缺陷,阿赛乐公司开发成功 Al-Si 镀层板^[6],Al-Si 镀层热成型钢在高温化会转变为不同 Al-Fe-Si 合金物,热成形后不需要特别处理,有效保护基板性能。除此之外,Al-Si 镀层对冲压模具有良好的保护性能、增强了基体的耐穿孔腐蚀性能。但 Al-Si 镀层在开裂后不具有阴极保护性能,且专利成本较高。

Zn 具有良好的阳极保护特性,将其涂覆在钢板表面,镀层产生裂纹后,仍然可以确保钢板具有良好的耐腐蚀性能。在合金化处理后镀锌 (Galvanized, GI) 镀层钢板的 Zn 镀层会形成 Zn-Fe 合金,有效确保基板的性能不受影响^[7-9]。对于汽车零部件而言,由于不同部位零件承受的载荷不一样,为了有效减轻零件的质量,可将钢板厚度进行柔性变厚度轧制,然后再进行冲压变形,这种特殊的变厚度板材称之为差厚板(或 TRB 板)。由于 Al-Si 镀层板的专利成本较高,利用铁锌合金化 (Galvannealed, GA) 镀层热成型钢制备轧制差厚板具有一定经济性。基于差厚板制备工艺^[10-11],分析 GA 镀层板在不同压下率进行冷轧之后的镀层组织形貌,以及耐腐蚀性能的变化规律,为探索 GA 镀层热成型钢差厚板的工艺可行性提供理论支撑。

2 试验部分

2.1 试验材料

试验所用的基体材料为某钢厂生产的 22MnB5 超高强冷轧热成形钢板,其化学成分如表 1 所示,其表面通过热浸镀技术及合金化扩散作用(即在热浸镀以后镀层尚未凝固之前,继续升温使得镀层中 Zn、Fe 发生化合反应)生成 Zn-Fe 合金镀层,即 GA 镀层,镀层原料板厚度为 1.5 mm。

2.2 试验方法

冷轧试验在东北大学自主研发的直拉式四辊可逆冷轧机上进行,原料厚度为 1.5 mm,轧制压下

率分别设定为 10%、20%、30%、40%、50%,轧制过程中适当喷涂润滑油,保证轧制过程镀层的表面质量。

表 1 22MnB5 试验钢化学成分(质量分数) %

C	Si	Mn	P	S	Cr	N	B	Ti	Fe
0.24	0.23	1.22	0.014	0.002	0.14	0.002	0.003 5	0.046	其余

金相试样沿试验钢轧向取样,试样经过镶样、磨抛后,采用 D8 DISCOVER 的 X 射线衍射仪对原料板镀层进行物相分析。在 BX53M 的奥林巴斯金相显微镜下观察显微组织,利用 Image-Pro Plus 软件对不同压下率下的厚度按标尺进行测量,不同压下率的镀层厚度取六组数据,求其平均值。利用 JEOL JXA 8530F 的场发射电子探针及附带的 EDS 能谱仪对镀层 Zn、Fe 元素扩散分布进行观察分析。

在 FM-700 显微硬度计下测量维氏硬度,加载速度为 50 $\mu\text{m/s}$,加载载荷为 9.81 N,放大倍数选用 500 倍,不同压下率下的镀层和基体分别测量 6 组数据,取其平均值。

采用质量法及极化曲线法衡量 22MnB5 钢及其 GA 镀层腐蚀情况,根据日本标准 JIS Z 2371 进行实验操作,腐蚀溶液为 5%NaCl 溶液,盐溶液在 35 $\text{C}\pm 2$ C 下进行喷雾时,所收集的溶液 pH 值在 6.5~7.2,试样尺寸为 50 mm \times 40 mm,切割得到的试样表面用丙酮进行超声波清洗,为了保证试验的精确,将试样四周裸露基体用熔融石蜡进行保护,防止腐蚀,共准备 5 组试样,每组 6 个厚度,将制备好的试样在电子天平上称重,电子天平精度为 0.001 g。

3 结果与讨论

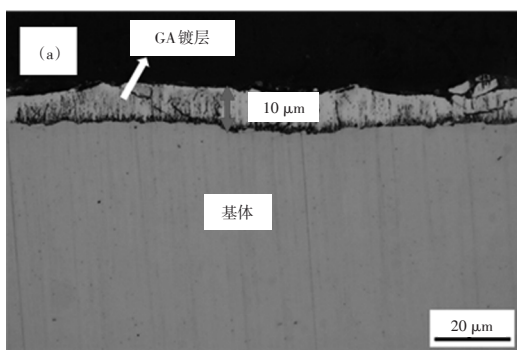
3.1 原料板 GA 镀层形貌及物相

原料板 Zn-Fe 合金化镀层板的组织形貌及 X 射线衍射仪 (XRD) 物相分析结果如图 1 所示,镀层厚度约为 10 μm ,镀层表层主要是由 Fe 和 Zn 形成的 $\delta(\text{FeZn7}、\text{FeZn10})$ 相,除了上述合金相之外,镀层表面有很薄的自由锌层,从而使得镀层表面呈现光亮的 Zn 金属光泽。

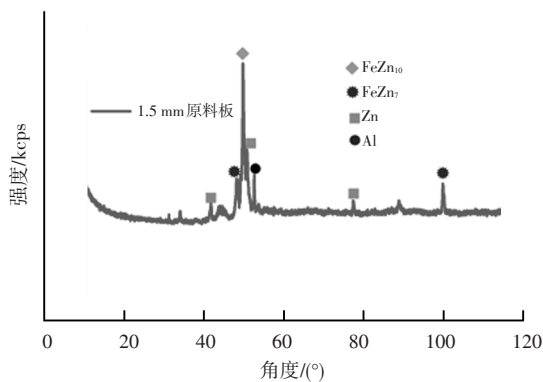
3.2 不同压下率下 GA 镀层形貌变化

图 2 位不同压下率下的镀层表面形貌。其中,

图2a为原料镀层表层形貌,表层粗糙度较大,凹凸不平,有结构致密而平整的连续带,也有疏松有孔洞的合金带,结构疏松的合金带主要为 δ 相和 Γ 相,这与原始Zn-Fe镀层合金化处理工艺有关系。随压下率增大,镀层表面逐渐光滑。冷轧压下率为10%时,镀层表层孔洞沿轧向拉长,表现为微观针状孔;压下率 $\geq 30\%$ 后,表层针状孔逐渐闭合,数量逐渐减少。



(a)GA 镀层形貌



(b)GA 镀层物相

图1 原料GA镀层板金相及对应XRD物相

Zn-Fe合金镀层经过轧制变形后的截面形貌如图3所示。经过冷轧后,镀层连续性保持完好,镀层与基体结合良好,说明Zn-Fe合金镀层具有较好的延展性。镀层在冷轧后的厚度变化如图4所示,压下率分别为0、10%、20%、30%、40%、50%时,镀层厚度分别为10.06 μm 、8.78 μm 、8.01 μm 、7.77 μm 、7.43 μm 、6.30 μm 。随压下率增大,镀层厚度不断减小。当压下率 $\leq 30\%$ 时,镀层与基体之间的界面比较平整,镀层变形比较均匀;压下率达到40%至50%时,界面变得凹凸不平,有部分镀层嵌入基体界面,镀层出现破碎现象,但整体呈连续状态。

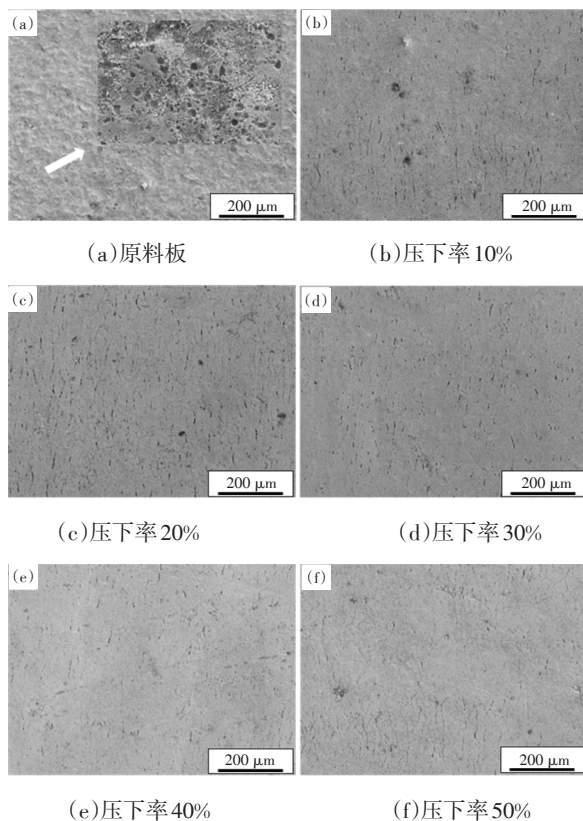


图2 不同压下率下GA镀层表层形貌

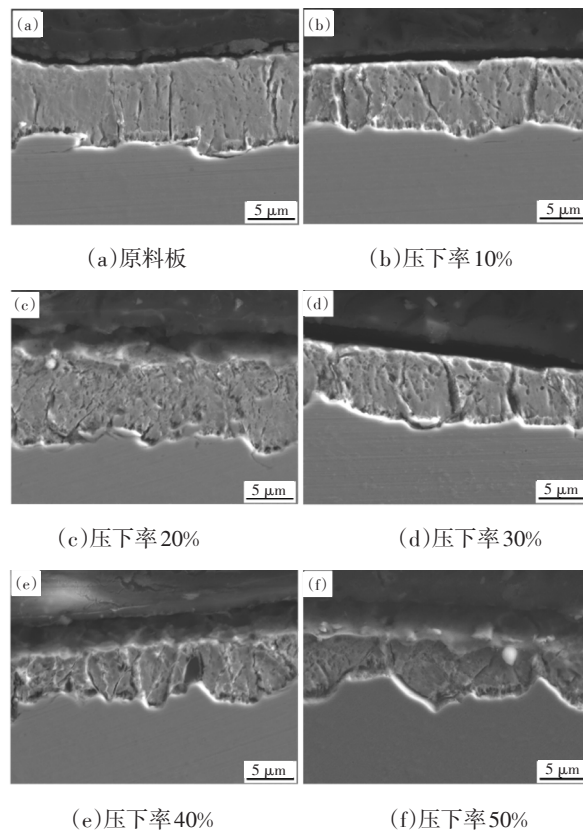


图3不同压下率下GA镀层横截面形貌

3.3 不同压下率下镀层横截面元素分布

镀层中元素的分布影响其耐腐蚀抗氧化性

能,图5为不同压下率下镀层板的Zn、Fe、O元素线扫分布图,线扫位置从镀层表层开始至镀层与基体界面处结束。从图5a可看出,原料镀层中Zn含量沿厚度方向分布较均匀,含量较高,同时镀层中含有均匀少量的Fe和更少量的O;压下率 $\leq 20\%$ 时,沿厚向Zn、O元素分布较均匀;压下率 $> 20\%$ 时,镀层中的Zn、O元素沿镀层厚向变得不均匀,靠近镀层表面处,波动明显,靠近界面处,分布均匀,这说明镀层在冷轧大变形条件下,表层及其附近的元素分布产生了较大的位移,这与大压下

率时界面凹凸不平现象相吻合。

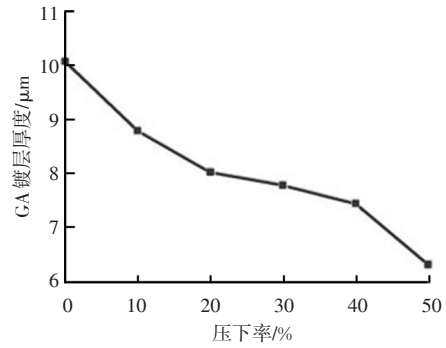


图4 不同压下率下镀层厚度变化

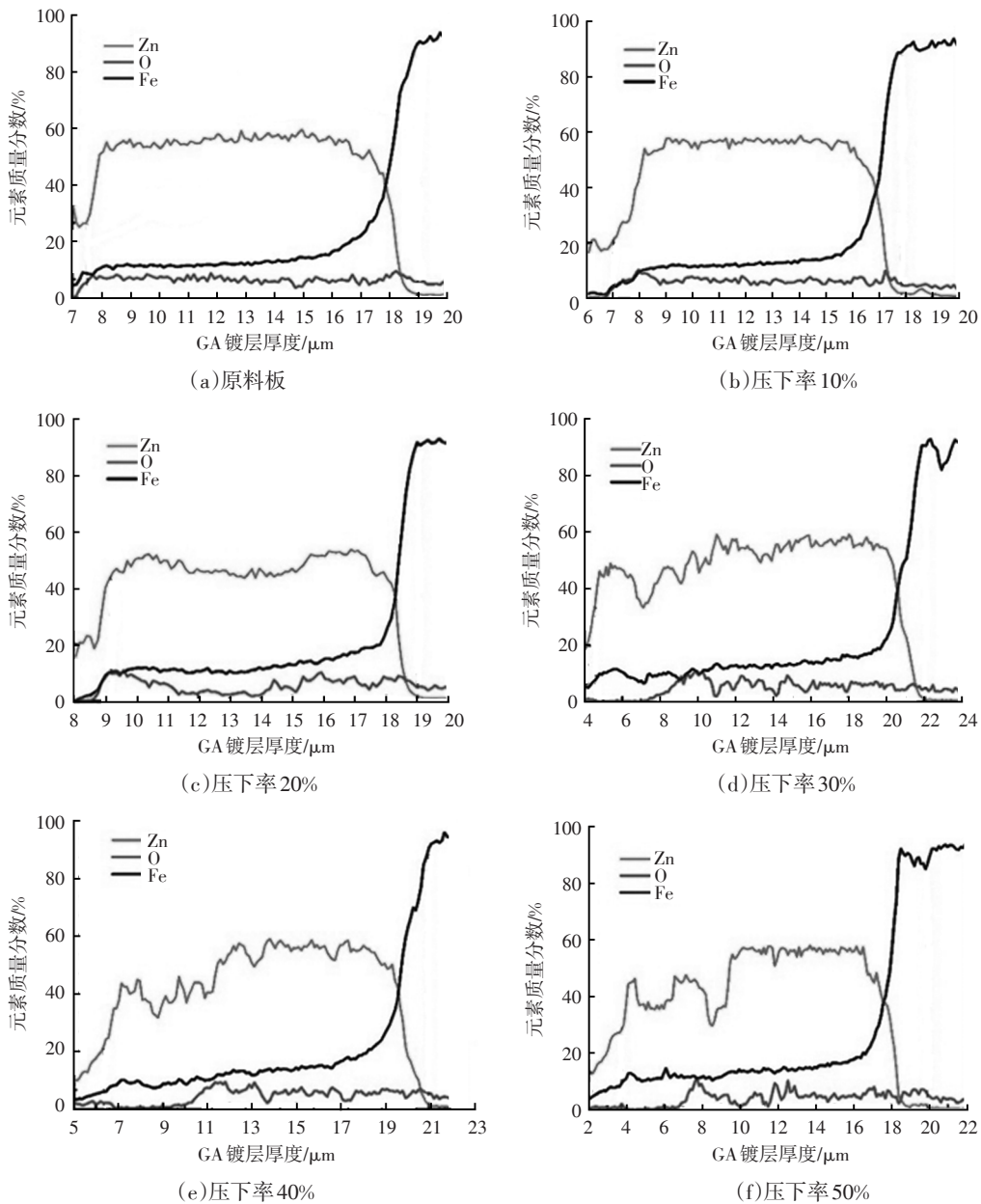


图5 不同压下率下的镀层横截面截面元素线扫分布

对不同厚度下的镀层中的Zn、Fe元素进行面扫,见图6、图7。原料板中Zn元素整体含量很高,

呈连续分布状态。由于界面处的Zn向基板扩散,表层Zn有部分氧化或挥发,所以靠近表面处和界

面处含量比中间部位低。压下率 $\leq 20\%$ 时,镀层开始发生破碎,Zn元素分布出现不连续状态。当压下率为 $30\% \sim 50\%$ 时,由于镀层硬度增加,塑性降低,磨样过程中镀层脱落并附着在镶料与试样的缝隙中,面扫时会造成镀层增厚的假象。接近界面处的Zn元素的分布呈现锯齿形(与镀层的凹凸不平相吻合)。图7为不同压下率下镀层中的Fe元素含量分布,原料板中Fe元素呈连续分布状态,在压下率 $30\% \sim 50\%$ 时,表层的Fe元素的分布出现明显不连续性。Fe元素沿着界面均匀分布,形成一层 $1\ \mu\text{m}$ 左右的薄过渡层。过渡层Zn元素比镀层中的含量低,Fe元素比镀层中的含量高。该层主要由 Γ 相组成,薄片状的 Γ 相层通常厚度不超过 $1\ \mu\text{m}$ 。 Γ 相层的形成主要受基板成分的影响,C、P和Si等元素阻碍 Γ 相层的形成,Ti元素利于其生长。另一方面从面扫图可以看出,镀层实际发生了破碎,但裂纹密度不明显,从而使得金相图上看不出来,由于Zn的阳极保护效果,这种裂纹不会对耐蚀性产生影响。

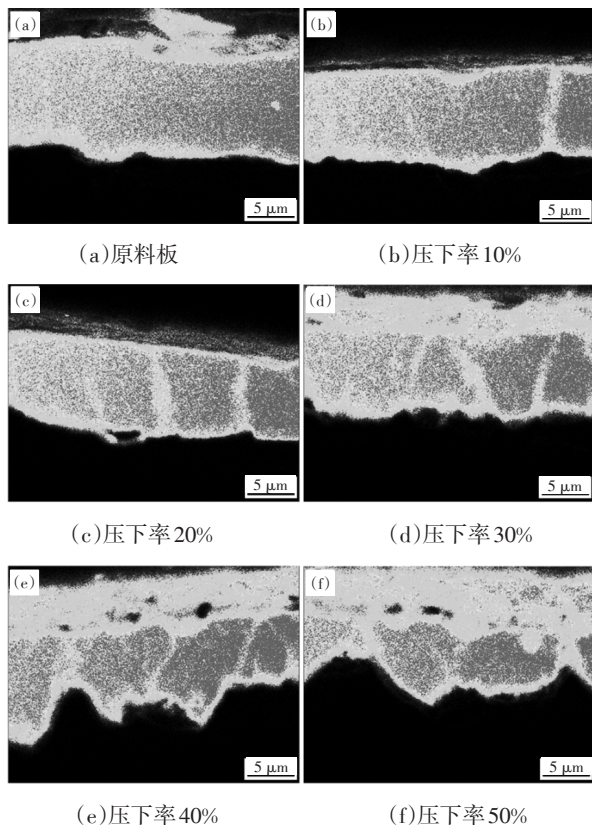


图6 不同压下率下镀层横截面Zn元素面扫分布

对不同压下率镀层截面的元素分布进行能谱分析,如表2所示。Zn元素含量总体较高,表层、

中间及界面处的基本在 $72\% \sim 87\%$ 之间,压下率 $\geq 30\%$ 时,表层的Zn元素含量比中间及界面处的稍高,但总体影响不大。Fe元素在表层和中间位置的分布差距不大,但界面处Fe元素含量明显增高,这与界面处基体组织Fe含量高有关系。压下率对Fe元素分布影响不大。压下率 $\leq 10\%$ 时,界面处镀层中没有O元素,随压下率增大,可观察到一定数量的O元素存在,表层和中间层的O元素通过协同变形转移到界面处,而且O元素总体分布不均匀。

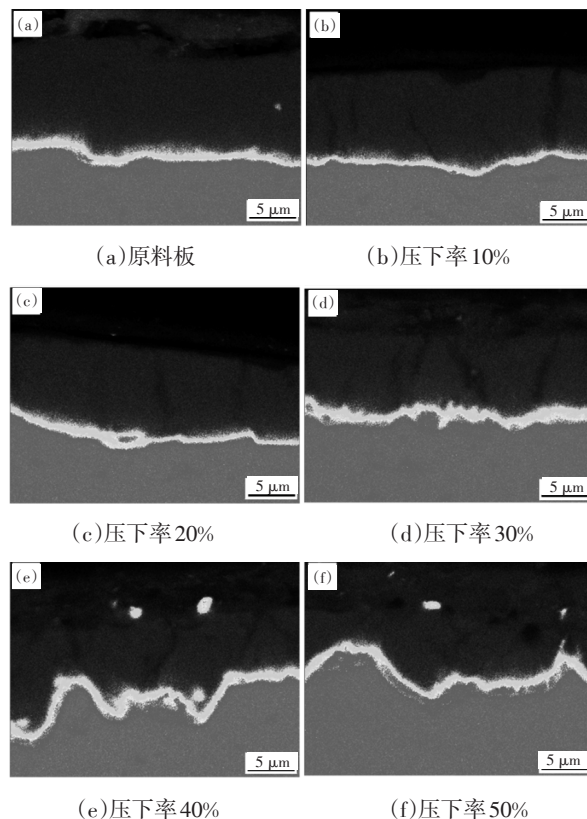


图7 不同压下率下镀层横截面Fe元素面扫分布

表2 镀层不同厚度处能谱元素含量(质量分数) %

位置	元素	原料板	10%	20%	30%	40%	50%
表层	Zn	71.99	82.23	77.93	85.11	78.02	85.92
	Fe	9.06	9.04	9.34	10.03	9.96	11.20
	O	18.95	8.73	12.25	4.86	12.02	2.88
中间	Zn	86.36	85.97	71.16	82.10	76.59	80.56
	Fe	9.85	10.23	7.08	11.36	9.61	10.93
	O	3.79	3.80	21.75	6.55	13.80	8.51
界面	Zn	87.43	86.50	77.97	80.62	72.67	81.70
	Fe	12.57	13.50	14.94	15.79	19.97	15.24
	O	—	—	7.09	3.59	7.36	3.06

3.4 镀层和基体硬度变化

GA 镀层进行不同压下率的冷轧后硬度也会发生变化,如表 3 所示。每个压下率下硬度值取 6 组数据,求其平均值。图 8 可看出,原料板镀层和基体的硬度基本相等,镀层和基体的硬度均随压下率的增大而增大,镀层的硬度整体上大于基体的硬度,但差距不大。这也证实了即使经过大变形率的冷轧,镀层和基体结合完好的原因,同时硬度的差异造成了大压下率下镀层界面处呈现锯齿形特点。

压下率/%	原料板	10	20	30	40	50
硬度 GA 镀层 (HV)	187.5	236.4	243.9	258.9	271.7	275.7
基体	186.8	205.4	215.0	220.8	230.1	238.4

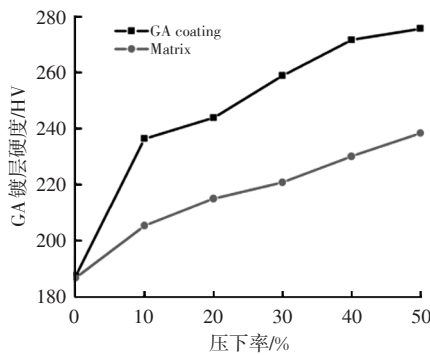


图 8 不同压下率下基体和 GA 镀层的硬度变化

3.5 冷轧对 GA 镀层耐蚀性的影响

从图 9 中可以看出不同压下的无镀层 22MnB5 钢板随着腐蚀时间的增大,其减重在不断增加。当腐蚀时间小于 4.5 h 时,其减重速度最快,当腐蚀时间超过 4.5 h 时,减重呈直线增加,但减重速度小于初始阶段减重速度。随着腐蚀时间的增大,不同厚度板之间的减质量差距在不断增大。

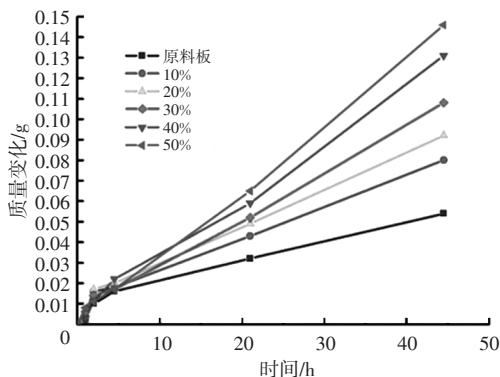


图 9 不同压下率下 22MnB5 钢板腐蚀质量变化

图 10 为不同压下率下 GA 镀层板腐蚀减重变化规律。随腐蚀时间的增大,不同压下率的腐蚀失重增大,当腐蚀时间小于 4.5 h,其腐蚀减重较快,随着腐蚀时间的进一步增加,其减重速度趋平缓。50%压下率镀层表面孔洞闭合,耐蚀性有所增加,腐蚀失重相比较少。但不同压下率的 GA 板减质量相差不大,说明冷轧加工工艺对其耐腐蚀影响影响很小。

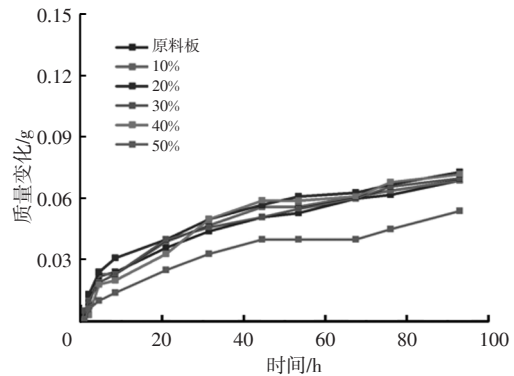


图 10 不同压下率下的 GA 镀层板减重规律

两者对比之下,无镀层板的失质量普遍高于镀层板,并且随着腐蚀时间的增大,裸板失质量呈直线上升,镀层板腐蚀失质量趋于平缓,镀层对基体起到了很好的保护作用。

4 结论

a.随压下率增大,镀层厚度近似线性减小。轧制后,镀层表层微孔洞沿轧向拉长,形成针状,且随压下率增大而减少,压下率大于 40% 时,针状微孔洞消失。镀层在轧制过程连续性较好,未出现脱落现象。

b.不同压下率轧制后,镀层中 Zn 含量较为均匀,且含量较高,在腐蚀过程中均对基体起到良好的保护作用,达到了预期效果,为 GA 镀层热成型钢差厚板的实际生产指明了方向。

参考文献:

[1] 马鸣图, 易红亮, 路洪洲, 等. 论汽车轻量化[J]. 中国工程科学, 2009, 11(9): 20-27.

[2] 陈丽娟, 韩斌, 杨奕, 等. 差厚板轧制技术及其应用[J]. 轧钢, 2013, 30(5): 39-43.

[3] KARBASIAN H, TEKKAYA A E. A review on hot stamping[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2010, 210(15): 2103-2118.

- [4] 杨洪林, 刘昕, 李俊, 等. 热冲压钢镀层技术的研究现状[J]. 钢铁研究学报, 2013, 25(6): 1-7.
- [5] FAN D W, KIM H S, COOMAN B C D. A review of the physical metallurgy related to the hot press forming of advanced high strength steel[J]. Steel Research International, 2009, 80(3): 241-248.
- [6] VAISSIERE L, LAURENT J P, REINHARDT A. Development of pre-coated boron steel for application on PSA peugeot citroen and renauld bodies in white[J]. Journal of Materials and Manufacturing, 2002 (111): 909-917.
- [7] GHIOTTI A. Comparison of tribological and wear performances of AlSi and Zn coatings in hot stamping of boron steel sheets[J]. Wear, 2015(332-333): 810-821.
- [8] KONDRATIUK J, KUHN P, LABRENZ E, et al. Zinc coatings for hot sheet metal forming: Comparison of phase evolution and micro-structure during heat treatment [J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 205(17-18): 4141-4153.
- [9] BANDYOPADHYAY N, JHA G, SINGH A K, et al. Corrosion behaviour of galvanized steel sheet - ScienceDirect[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(14-15): 4312-4319.
- [10] LIU X H. Prospects for variable gauge rolling: technology, theory and application[J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2011, 18(1): 1-7.
- [11] 刘相华, 吴志强, 支颖, 等. 差厚板轧制技术及其在汽车制造中的应用[J]. 汽车工艺与材料, 2011(11): 30-34.