

# Fe-Zn 相图不同相区温度合金化锌镀层 生长过程模拟

刘诗文<sup>1</sup>, 孟宪陆<sup>2</sup>, 赵彦<sup>1</sup>, 吴广新<sup>1\*</sup>, 张捷宇<sup>1</sup>

(1. 上海大学 a. 材料科学与工程学院 b. 省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室, 上海 200444; 2. 宝钢湛江钢铁有限公司, 广东 湛江 524033)

**摘要:** 目的 优化 GA 镀层的成形性能, 建立 GA 镀层物相生长模型, 调控镀层物相组成, 得出最佳合金化镀层物相组成对应的工艺参数, 以指导生产。方法 依据最新的 Fe-Zn 相图, 构建镀层合金化模型, 模拟镀层物相  $\eta$ 、 $\zeta$ 、 $\delta$  和  $\Gamma$  生长过程及物相沿镀层截面分布、镀层合金化过程 Fe 含量变化。结果 成功模拟了 Fe-Zn 相图不同相区物相的生长过程, 模拟 530 °C 以下温度物相转变为  $\eta \rightarrow \zeta \rightarrow \delta \rightarrow \Gamma$ , 530 °C 以上温度物相转变为  $\eta \rightarrow \delta \rightarrow \Gamma$ 。模拟得到最佳镀层物相组成对应的合金化工艺为, 510 °C 保温 9.7 s, 540 °C 保温 6.8 s。研究得到了合金化过程中镀层 Fe 含量的变化规律, 在合金化前期, Fe 含量增加的速率较快, 随着合金化程度的提高, 镀层中 Fe 含量的增加速率减慢。结论 建立的 GA 镀层物相生长模型可以模拟得到不同合金化温度下最佳的工艺参数, 为合金化热处理生产 GA 镀层提供了工艺参考。

**关键词:** 合金化镀锌板; 高强钢; 数学模型; 合金化工艺; Fe-Zn 合金

**中图分类号:** TG335.22 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)10-0403-08

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.10.036

## Simulation of the Growth Process of Galvannealed Coatings at Different Zone Temperature in Fe-Zn Phase Diagram

LIU Shi-wen<sup>1</sup>, MENG Xian-lu<sup>2</sup>, ZHAO Yan<sup>1</sup>, WU Guang-xin<sup>1\*</sup>, ZHANG Jie-yu<sup>1</sup>

(1. a. School of Material Science and Engineering, b. State Key Laboratory of Advanced Special Steel, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2. Baosteel Zhanjiang Iron & Steel Co., Ltd., Guangdong Zhanjiang 524033, China)

**ABSTRACT:** Galvannealed steel (GA) is widely used in the automotive industry, household appliances and construction for its good weldability, paintability, corrosion resistance and heat resistance. However, compared to GI coatings, GA coatings often fail in the press forming because the brittle and high hardness Fe-Zn phases can easily cause coating to undergo powdering and flaking, which results in severe decrease of its corrosion resistance and quality. Therefore, in order to improve the formability of GA coatings, the work aims to establish a GA coating phases growth model to control the coating phase composition, and obtain the best galvannealing process parameters to guide production. Based on the latest Fe-Zn phase diagram, the phase zone boundary concentration equation was formulated and combined with the phase zone boundary concentration equation, the phase

收稿日期: 2022-08-30; 修订日期: 2023-02-08

Received: 2022-08-30; Revised: 2023-02-08

基金项目: 上海市自然科学基金 (21ZR1423600); 中央引导地方项目 (216Z1004G)

Fund: Shanghai Natural Fund (21ZR1423600); Central Guidance Local Project (216Z1004G)

引文格式: 刘诗文, 孟宪陆, 赵彦, 等. Fe-Zn 相图不同相区温度合金化锌镀层生长过程模拟[J]. 表面技术, 2023, 52(10): 403-410.

LIU Shi-wen, MENG Xian-lu, ZHAO Yan, et al. Simulation of the Growth Process of Galvannealed Coatings at Different Zone Temperature in Fe-Zn Phase Diagram[J]. Surface Technology, 2023, 52(10): 403-410.

\*通信作者 (Corresponding author)

boundary movement equation and the phase growth equation, GA coating phase growth model was constructed. The galvannealing model was constructed to simulate the growth process of phases  $\eta$ ,  $\zeta$ ,  $\delta$  and  $\Gamma$  in different phase zones of GA coating, the distribution of the phases along GA coating cross-section, and the change of GA coating Fe content during the galvannealing process. The established model could successfully simulate the phase growth process in different phase zones of the Fe-Zn phase diagram, and compare the growth differences of different phases in different phase zones. The phase transformation below the galvannealing temperature of 530 °C was  $\eta \rightarrow \zeta \rightarrow \delta \rightarrow \Gamma$ , while the phase transformation above the galvannealing temperature of 530 °C was  $\eta \rightarrow \delta \rightarrow \Gamma$ . The galvannealing temperature was set at 510 °C and 540 °C. According to the simulation results at 510 °C,  $\eta$  phase was gradually consumed by  $\zeta$  phase and  $\delta$  phase, and disappeared at 8.2 s. At the same time,  $\zeta$  phase also grew to the surface of coating and stopped growing. Then the  $\delta$  phase consumed the remaining  $\zeta$  phase and grew rapidly to the coating surface at 9.7 s,  $\Gamma$  phase grew slowly by consuming  $\delta$  phase and the thickness of  $\Gamma$  phase reached 1  $\mu\text{m}$  at 38 s. Simulation results at 540 °C indicated that  $\eta$  phase directly transformed to  $\delta$  phase and disappeared at 6.8 s.  $\delta$  phase stopped growing when reaching the surface of the coating at 6.8 s. With the extension of galvannealing time,  $\Gamma$  phase grew slowly by consuming  $\delta$  phase from the steel substrate and the thickness of  $\Gamma$  phase reached 1  $\mu\text{m}$  at 17 s. The galvannealing process to obtain the best coating phases was simulated: 510 °C for 9.7 s and 540 °C for 6.8 s. The study shows that the change rule of Fe content in GA coating during the galvannealing process is that the increase rate of Fe content is faster at the initial stage of galvannealing, and the increase rate of Fe content slows down with the increase of galvannealing degree, because the phase diffusion coefficient of Fe-Zn phase diagram is  $\zeta > \delta > \Gamma$ . Therefore, as galvannealing time goes on, phases with high Fe content in GA coating increase, GA coating phase diffusion coefficient decreases with the increase of Fe content and the diffusion rate of Fe-Zn atoms decreases. GA coating phases growth model can simulate the best process parameters at different galvannealing temperature, and provide a process reference for the production of GA coatings.

**KEY WORDS:** galvannealed steel; high strength steel; mathematical model; galvannealing process; Fe-Zn alloy

合金化热浸镀锌镀层 (GA) 是将热浸镀锌镀层 (GI) 在 450~550 °C 保温一定时间, 进行合金化扩散退火处理, 锌镀层 (Al 的质量分数约 0.135%) 转变为 Fe-Zn 金属间化合物。GA 镀层的焊接性、耐蚀性、耐热性和涂装性<sup>[1-2]</sup>等性能优异, 被广泛应用于汽车、家电和建材等领域。美系汽车外板 GA 钢板使用比例为 13%~15%, 日系汽车外板全部采用 GA 钢板<sup>[3]</sup>。

合金化镀层物相包括  $\eta$ 、 $\zeta$  ( $\text{FeZn}_{13}$ )、 $\delta_{\text{IP}}$  ( $\text{Fe}_{13}\text{Zn}_{126}$ )、 $\delta_{\text{IK}}$  ( $\text{FeZn}_7$ )、 $\Gamma_1$  ( $\text{Fe}_{21.02}\text{Zn}_{80.8}$ )、 $\Gamma$  ( $\text{Fe}_4\text{Zn}_9$ )<sup>[4]</sup>, 不同物相的晶体结构和力学性能差异较大。 $\zeta$  相摩擦系数较高, 在冲压时与模具间摩擦力较大, 导致镀层脱落;  $\Gamma$  相 ( $\Gamma_1/\Gamma$ ) 是镀层中最硬的物相, 极易发生粉化和剥落, 造成镀层失效, 合金化镀层物相应由  $\delta$  相组成<sup>[5-6]</sup>。Mataigne 等<sup>[7]</sup>认为, 最佳的镀层物相组成是镀层表面  $\zeta$  相刚好消失而  $\delta$  相还未长大时。Zhong 等<sup>[8]</sup>研究发现, 镀层的粉化量随  $\delta$  相铁含量的增加而逐渐增加。由上述结果可知, 最佳的镀层物相组成是镀层表面  $\zeta$  相刚好消失、 $\delta$  相生长到镀层表面。因此, 通过材料设计调控 GA 镀层的物相组成十分必要。

Fe-Zn 相图是 GA 镀层设计的重要工具, 当前最常用的 Fe-Zn 相图是 Kubachewski 等<sup>[9]</sup>修订的。随着检测手段的提升, 研究人员对富锌角物相进行了细致分析。Belin 等<sup>[10]</sup>提出了  $\zeta$  相的晶胞结构, 并确定分子式为  $\text{FeZn}_{13}$ 。Hong 等<sup>[11]</sup>使用 TEM 研究得出  $\delta_{\text{IK}}$  相的晶格参数是  $\delta_{\text{IP}}$  相的 3 倍, 通过硬度测试发现,  $\delta_{\text{IK}}$

相的硬度高于  $\delta_{\text{IP}}$  相。Kainuma 等<sup>[12]</sup>采用扩散偶法发现,  $\delta_{\text{IP}}$  相形核在  $\delta_{\text{IK}}$  和  $\zeta$  之间。Kainuma 等<sup>[13]</sup>将  $\delta$  相划分成  $\delta_{\text{IP}}$  相区和  $\delta_{\text{IK}}$  相区, 重新划分  $\delta$  相边界。Norihiko 等<sup>[14]</sup>通过实验测定  $\delta_{\text{IP}}$  相的化学式为  $\text{Fe}_{13}\text{Zn}_{126}$ 。Han 等<sup>[15]</sup>通过实验测定 Fe-Zn 相图, 并对 Kainuma 提出的相图进行了修订。Norihiko 等<sup>[16]</sup>用单晶同步 X 射线衍射法对  $\Gamma$  相和  $\Gamma_1$  相的晶体结构进行了细化, 并重新划定了  $\Gamma$  相和  $\Gamma_1$  相相区边界。

目前, 研究者<sup>[17-19]</sup>构建镀层合金化模型大多依据 1986 年修订的相图, 随着研究者对 Fe-Zn 相图的不断修订, 使得以往构建的模型与实验误差较大。因此, 本文根据 Norihiko 发表的相图构建模型, 模拟热浸镀锌镀层合金化过程中镀层物相  $\eta$ 、 $\zeta$ 、 $\delta$  和  $\Gamma$  生长过程、物相分布和镀层 Fe 含量变化, 同时对比 Fe-Zn 相图不同相区物相生长的差异。

## 1 Fe-Zn 相图不同相区合金化过程镀层物相变化

合金化热浸镀锌镀层的合金化温度在 450~550 °C, 相图中 530 °C 是富锌角上下相邻相区的临界温度, 合金化处理时, 不同相区温度物相转变过程不同, 如图 1 所示。

根据 Fe-Zn 相图, 当合金化温度在 530 °C 以下时, 物相演变过程为  $\eta \rightarrow \eta + \zeta \rightarrow \zeta \rightarrow \zeta + \delta \rightarrow \delta \rightarrow \delta + \Gamma$ 。

$$t_{\text{Al-delay}}(\text{Al}, T) = (C_{\text{Al}}/0.14)^a \times [1.07474 \times 1010 \exp(-T/34.73129)] + 0.70 \quad (11)$$

$\text{Fe}_2\text{Al}_5$  抑制层被破坏后, 抑制层中 Fe 原子进入镀层, 增加镀层中 Fe 的含量, 因此必须计算抑制层进入镀层的 Fe 含量。式 (12) 为锌液中铁的溶解度与温度的关系式<sup>[21]</sup>:

$$C_{\eta/\text{Fe}}^{\text{Fe-metastable}}(T) = 2.7969 \times \exp(T/620.5306) - 4.55957 \quad (12)$$

$\text{Fe}_2\text{Al}_5$  抑制层进入镀层 Fe 含量的关系式为:

$$m_{\text{Fe}}(T) = b \times C_{\eta/\text{Fe}}^{\text{Fe-metastable}}(T) \quad (13)$$

### 2.3.2 钢基板中合金元素对镀层物相生长的影响:

钢基板中合金元素对镀层物相生长有重要影响, 合金元素有促进和抑制合金化进程的作用<sup>[22-25]</sup>。根据文献[26], 用有效钛 (Ti) 描述合金元素对镀层合金化过程的影响:

$$T^{**} = [\text{Ti}] + [\text{Nb}] - 3.99[\text{C}] - 1.49[\text{S}] - 3.41[\text{N}] - 1.55[\text{P}] \quad (14)$$

## 2.4 物相转变控制方程

根据 Fe-Zn 相图, 合金化温度低于 530 °C 时,  $\eta$  相转变为  $\zeta$  相; 合金化温度高于 530 °C 时,  $\eta$  相直接形成  $\delta$  相。不同相区物相的转变方程<sup>[27]</sup>如下。

当合金化温度低于 530 °C 时, 进入锌镀层的 Fe 转变为  $\zeta$  相:

$$d_{\zeta}^{\text{initial}} = 2 \times m_{\text{Fe}(T)} / [200 - C_{\zeta/\delta}^{\text{Zn}}(T) - C_{\zeta/\eta}^{\text{Zn}}(T)] \quad (15)$$

$\zeta$  相通过消耗液相  $\eta$  相生长, 消耗  $\eta$  相的厚度为:

$$d_{\eta 1}^{\text{consumed}} = d_{\zeta}^{\text{initial}} \times [C_{\zeta/\delta}^{\text{Zn}}(T) + C_{\zeta/\eta}^{\text{Zn}}(T)] / 200 \quad (16)$$

当合金化温度高于 530 °C 时, 进入锌镀层的 Fe 直接转变为  $\delta$  相:

$$d_{\delta}^{\text{initial}} = 2 \times m_{\text{Fe}(T)} / [200 - C_{\delta/\Gamma}^{\text{Zn}}(T) - C_{\delta/\zeta}^{\text{Zn}}(T)] \quad (17)$$

生成的  $\delta$  相通过消耗液相  $\eta$  相生长, 消耗  $\eta$  相的厚度为:

$$d_{\eta 2}^{\text{consumed}} = d_{\delta}^{\text{initial}} \times [C_{\delta/\Gamma}^{\text{Zn}}(T) + C_{\delta/\zeta}^{\text{Zn}}(T)] / 200 \quad (18)$$

## 2.5 模型中 $\Gamma$ 相的出现时间

$\Gamma$  相生长在  $\zeta$  相和  $\delta$  相之后, 出现在镀层过合金化时。 $\Gamma$  相对镀层抗粉化性能有较大影响, 因此模型应计算  $\Gamma$  相的出现时间。根据文献[28]得出  $\Gamma$  相出现时间随温度变化的公式:

$$t_{\Gamma} = 2.95 \times 10^{-15} \exp(2.95 \times 10^4 / T) \quad (19)$$

## 2.6 求解扩散方程和物相界面移动方程

物相厚度起始值的设定:

1) 合金化温度低于 530 °C 时,  $\eta$  相转变为  $\zeta$  相。 $\eta$  相厚度等于镀层厚度减去  $\eta$  相转变为  $\zeta$  相的厚度,  $\zeta$  相生长为式 (15), 设定其余两相的厚度等于 0.01  $\mu\text{m}$ 。

2) 合金化温度高于 530 °C 时,  $\eta$  相转变为  $\delta$  相。 $\eta$  相厚度等于镀层厚度减去  $\eta$  相转变为  $\delta$  相的厚度,  $\delta$  相生长公式为式 (17), 设定其余相的厚度等于 0.01  $\mu\text{m}$ 。

离散 Fe-Zn 相图不同相区物相, 将物相等分成  $m$  份 (如图 3 所示), 物相  $\eta$ -Zn、 $\zeta$ 、 $\delta$ 、 $\Gamma$ 、 $\alpha$ -Fe 分别用 1、2、3、4、5 表示。

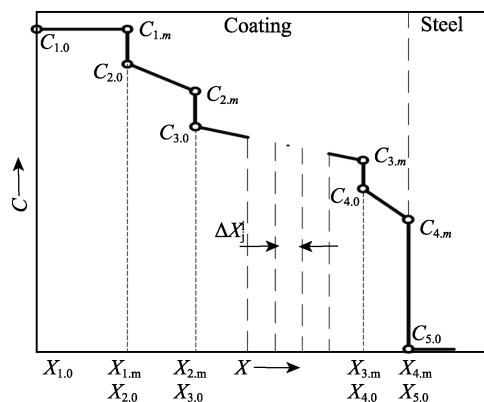


图 3 镀层物相扩散区域离散示意图<sup>[27]</sup>

Fig.3 Discretization in the diffusion zone of GA coating phases<sup>[27]</sup>

合金化模拟时, 各物相界面随扩散时间不断移动, 用式 (20) 表示距离步长<sup>[29]</sup>:

$$\Delta X_j^i = \frac{X_{j,m}^i - X_{j,0}^i}{m} \quad (20)$$

式中:  $i$  为时间步长;  $j$  为镀层物相,  $j=2, 3, 4$ 。

$X_{j,0}^i$ 、 $X_{j,m}^i$  表示界面所处位置,  $j$  相距离步长位置用  $k$  ( $0 \leq k \leq m$ ) 表示, 用  $m(j-1)+k$  计算网格点与左端的距离, 用  $C_{j,k}^i$  表示不同时刻和位置的浓度。

用菲克第二定律求解物相浓度:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \tilde{D}_j \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (21)$$

式中:  $C$  为扩散元素的浓度;  $x$  为扩散距离。

由 Arrhenius 方程<sup>[30]</sup>计算扩散系数  $\tilde{D}_j$ :

$$\tilde{D}_j = D_0 \exp(-Q_j / RT) \quad (22)$$

其中, 气体常数  $R$  值为 8.314 J/(mol·K), 物相扩散常数和扩散激活能见表 1。

表 1 物相扩散常数和扩散激活能<sup>[31]</sup>  
Tab.1 Phase diffusion constant and diffusion activation energy<sup>[31]</sup>

Phase	$D_0/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$Q_j/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\zeta$	$5.53 \times 10^{-6}$	79
$\delta$	$8.21 \times 10^{-7}$	78
$\Gamma$	$1.05 \times 10^{-7}$	92

合金化模拟中, 根据菲克第二定律, 物相界面上积存质量等于流入质量减去流出质量。因此, 物相界面移动速度由式 (23) 计算。

$$(C_{j,m} - C_{j+1,0}) \frac{\partial X_{j,m}}{\partial t} = \tilde{D}_{j+1} \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{j,m} - \tilde{D}_{j+1} \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{j+1,0} \quad (23)$$

采用 Murray-Landis 可动网格公式 (24) 计算相图中离散点在不同时刻和位置的浓度值:

$$\frac{dC_{j,k}}{dt} = \frac{\partial C_{j,k}}{\partial x_j} \cdot \frac{dX_{j,k}}{dt} + \frac{\partial C_{j,k}}{\partial t} \quad (24)$$

在界面( $j, m$ )处, 式 (23) 中界面移动速度用有限差分法转换为式 (25)。

$$\frac{dX_{j,m}^{i+1}}{dt} = \frac{X_{j,m}^{i+1} - X_{j,m}^i}{\Delta t^i} \quad (25)$$

式中:  $\Delta t^i$  表示时刻  $i$  到  $(i+1)$  的时间步长。

结合四点公式和有限差分法把式 (23) 转变为 (26):

$$\frac{dX_{j,m}^{i+1}}{dt} = \frac{1}{C_{j,m} - C_{j+1,0}} \cdot \left[ \tilde{D}_{j+1} \cdot \frac{2C_{j+1,3}^i - 9C_{j+1,2}^i + 18C_{j+1,1}^i - 11C_{j+1,0}^i}{6\Delta x_{j+1}^i} - \tilde{D}_j \cdot \frac{-2C_{j,m-3}^i + 9C_{j,m-2}^i - 18C_{j,m-1}^i + 11C_{j,m}^i}{6\Delta x_j^i} \right] \quad (26)$$

用前置差分方程表示公式 (21)。

$$\frac{\partial C_{j,k}}{\partial t} = \tilde{D}_j \cdot \frac{C_{j,k-1}^i - 2C_{j,k}^i + C_{j,k+1}^i}{(\Delta x_j^i)^2} \quad (27)$$

用有限差分法转换式 (24) 中的  $\frac{dC_{j,k}}{dt}$ 、 $\frac{\partial C_{j,k}}{\partial x_j}$  和

$\frac{dX_{j,k}}{dt}$ :

$$\frac{dC_{j,k}}{dt} = \frac{C_{j,k}^{i+1} - C_{j,k}^i}{\Delta t^i} \quad (28)$$

$$\frac{\partial C_{j,k}}{\partial x_j} = \frac{C_{j,k+1}^i - C_{j,k-1}^i}{2\Delta x_j^i} \quad (29)$$

$$\frac{dX_{j,k}}{dt} = \frac{dX_{j,0}^{i+1}}{dt} + \frac{X_{j,k}^i - X_{j,0}^i}{X_{j,m}^i - X_{j,0}^i} \left( \frac{dX_{j,m}^{i+1}}{dt} - \frac{dX_{j,0}^{i+1}}{dt} \right) \quad (30)$$

结合公式 (20), 将公式 (30) 转换为公式 (31)。

$$\frac{dX_{j,k}}{dt} = \frac{dX_{j,0}^{i+1}}{dt} + \frac{k}{m} \left( \frac{dX_{j,m}^{i+1}}{dt} - \frac{dX_{j,0}^{i+1}}{dt} \right) \quad (31)$$

把公式 (27)、(28)、(29) 和 (31) 代入 (24) 中, 计算  $(i+1)$  时刻离散点的浓度值:

$$C_{j,k}^{i+1} = C_{j,k}^i + \frac{C_{j,k+1}^i - C_{j,k-1}^i}{2\Delta x_j^i} \cdot \left[ \frac{dX_{j,0}^{i+1}}{dt} + \frac{k}{m} \left( \frac{dX_{j,m}^{i+1}}{dt} - \frac{dX_{j,0}^{i+1}}{dt} \right) \right] \cdot \Delta t^i + \gamma_j^i \cdot (C_{j,k-1}^i - 2C_{j,k}^i + C_{j,k+1}^i) \quad (32)$$

由式 (33) 求解  $\gamma_j^i$ :

$$\gamma_j^i = \tilde{D}_j \cdot \frac{\Delta t^i}{(\Delta x_j^i)^2} \quad (33)$$

由式 (34) 计算时间步长  $\Delta t_j^i$ :

$$\Delta t_j^i = \gamma_0 \cdot \frac{(\Delta x_j^i)^2}{\tilde{D}_j} \quad (34)$$

为保证模拟计算的收敛性,  $\gamma_0$  满足:  $0 \leq \gamma_0 \leq 0.5$ 。

模型中采用最小的时间步长:

$$\Delta t^i = \min(\Delta t_j^i) \quad (35)$$

模拟结束后, 求和模拟时间:

$$t = \sum_i \Delta t^i \quad (36)$$

反复循环计算上面的模拟过程, 达到设定合金化时间后, 结束循环。

合金化模拟计算完成后, 用式 (37) 计算镀层中铁含量。

$$w_{Fe} = \left[ 1 - \frac{1}{d} \cdot \int_0^d C_{Zn}(x) dx \right] \times 100\% \quad (37)$$

### 3 镀层合金化模拟结果

模拟镀层合金化过程, 实验材料选用无间隙原子钢 (IF), 钢的成分见表 2。镀层中 Al 的质量分数为 0.130%, 镀层厚度为 8  $\mu\text{m}$ 。模拟过程中, 设定样品起始温度为 350  $^{\circ}\text{C}$ , 感应加热分别升温到 510  $^{\circ}\text{C}$  和 540  $^{\circ}\text{C}$ , 保温段分别在 510  $^{\circ}\text{C}$  和 540  $^{\circ}\text{C}$  保温相应时间。合金化工艺参数见表 3。

实验设备采用自主搭建的分区控温多段式合金化设备, 分为预热段、感应段和保温段 3 部分, 在预热段,

表 2 IF 钢成分与含量  
Tab.2 Composition and content of IF steel

Element	Mn	Si	Al	Ti	Nb	Cr	Mo	N	P	S	C
Mass fraction/%	0.100	0.004	0.050	0.072	0.001	0.020	0.007	0.002	0.011	0.007	0.001

表 3 合金化工艺参数  
Tab.3 Galvannealing process parameters

Initial temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Induction heating rate/ $(^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1})$	Induction heating temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Galvannealing temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Galvannealing time/s	Cooling rate/ $(^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1})$
350	100	510, 540	510, 540	0, 3, 8, 15, 30, 60 s	10

将样品加热到 350 ℃；样品移动到感应段，快速升温到合金化温度 510 ℃和 540 ℃；进入保温段，分别在 510 ℃和 540 ℃保温一定时间，进行合金化处理。

### 3.1 镀层物相生长过程模拟

510 ℃合金化温度镀层物相生长过程的模拟结果如图 4a 所示，510 ℃时在相图相区的物相变化为  $\eta \rightarrow \zeta \rightarrow \delta \rightarrow \Gamma$ 。随合金化时间延长， $\eta$  相逐渐被  $\zeta$  相和  $\delta$  相消耗， $\eta$  相在 8.2 s 时被消耗完毕， $\eta$  相消失后， $\zeta$  相也生长到镀层表面，并停止生长，然后  $\delta$  相开始消耗剩余的  $\zeta$  相快速生长到镀层表面，在 9.7 s

时  $\delta$  相停止生长，由于  $\Gamma$  相生长所需的合金化程度较高， $\Gamma$  相通过消耗  $\delta$  相缓慢生长。540 ℃合金化温度镀层物相生长过程的模拟结果如图 4b 所示，540 ℃时在相图相区的物相变化为  $\eta \rightarrow \delta \rightarrow \Gamma$ ，不会出现  $\zeta$  相。镀层中  $\eta$  相直接转变为  $\delta$  相，并在 6.8 s 消失， $\delta$  相生长到镀层表面时停止生长。随合金化时间的延长，镀层中  $\Gamma$  相通过消耗钢板处的  $\delta$  相生长。根据 Arrhenius 方程<sup>[30]</sup>，合金化温度升高，镀层中原子的扩散系数也升高，Fe-Zn 原子互扩散速率加快，因此合金化速率更快。相比 510 ℃下  $\Gamma$  相的生长过程，540 ℃合金化温度模拟过程中  $\Gamma$  相生长速率更快。

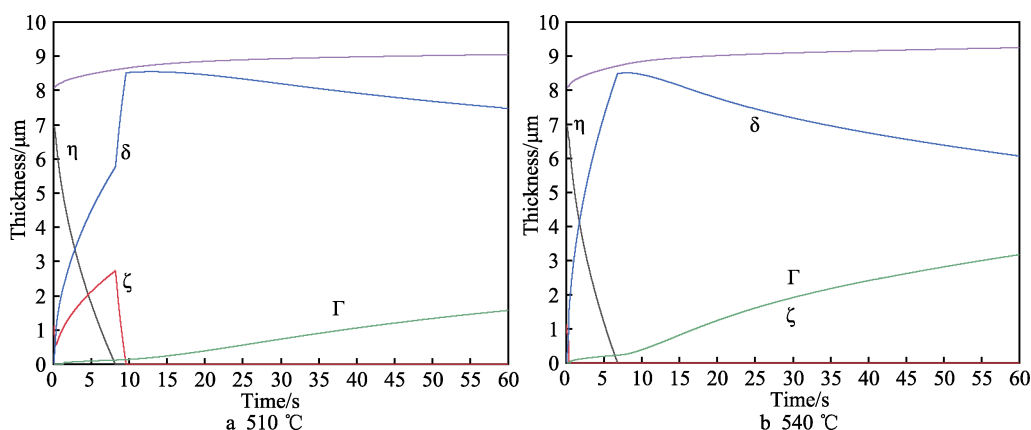


图 4 镀层物相生长过程模拟  
Fig.4 Simulation of the phase growth process

### 3.2 Fe 含量模拟

合金化温度分别为 510 ℃和 540 ℃镀层 Fe 含量随时间变化如图 5 所示。随合金化温度的升高，相同时间下镀层的 Fe 含量更高。原因是温度升高，Fe-Zn 原子扩散速率更快，合金化速率加快，合金化镀层 Fe 含量也更高。由 Fe 含量随时间的变化曲线可知，Fe 含量在合金化前期增加速率较快，后期镀层 Fe 含量增加缓慢。由表 1 可知，物相扩散系数大

小为  $\zeta > \delta > \Gamma$ 。随合金化程度加深，镀层物相组成倾向于 Fe 含量更高的物相，合金化镀层物相扩散系数逐渐减小，Fe-Zn 原子扩散速率降低，造成镀层 Fe 含量上升速率逐渐减慢。将实验测定 Fe 含量与模拟结果中 Fe 含量对比，两者 Fe 含量数值相近，模拟结果中 Fe 含量变化规律与实验相符，证明了模型的可信度。

### 3.3 镀层合金化过程物相分布模拟结果

为了更加直观地观察合金化过程中物相的生长过程，模拟不同保温时间下物相沿镀层截面的分布情况。合金化温度 510 ℃分别保温 0、3、8、15、30、45 s 物相沿镀层截面分布如图 6 所示。在保温 0 s 时，镀层出现少量  $\zeta$  相和  $\delta$  相，主要由  $\eta$  相组成；保温 3 s 时， $\eta$  相减少，转变为  $\zeta$  相和  $\delta$  相；保温 8 s 时， $\eta$  相消失，镀层由  $\zeta$  相和  $\delta$  相组成；保温 15 s 时， $\zeta$  相消失，镀层主要由  $\delta$  相组成；延长保温时间， $\Gamma$  相缓慢生长。

合金化温度 540 ℃分别保温 0、3、8、15、30、45 s 物相沿镀层截面分布如图 7 所示。保温 0 s 时， $\eta$  相少量转变为  $\delta$  相；保温 3 s 时， $\eta$  相大量转变为  $\delta$  相；保温 8 s 时， $\eta$  相消失，镀层由  $\delta$  相组成；随保温时间延长， $\Gamma$  相通过消耗  $\delta$  相生长。

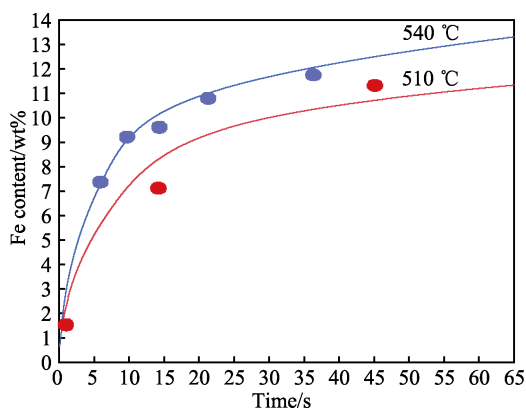


图 5 Fe 含量模拟与实验验证  
Fig.5 Fe content simulation and experimental verification



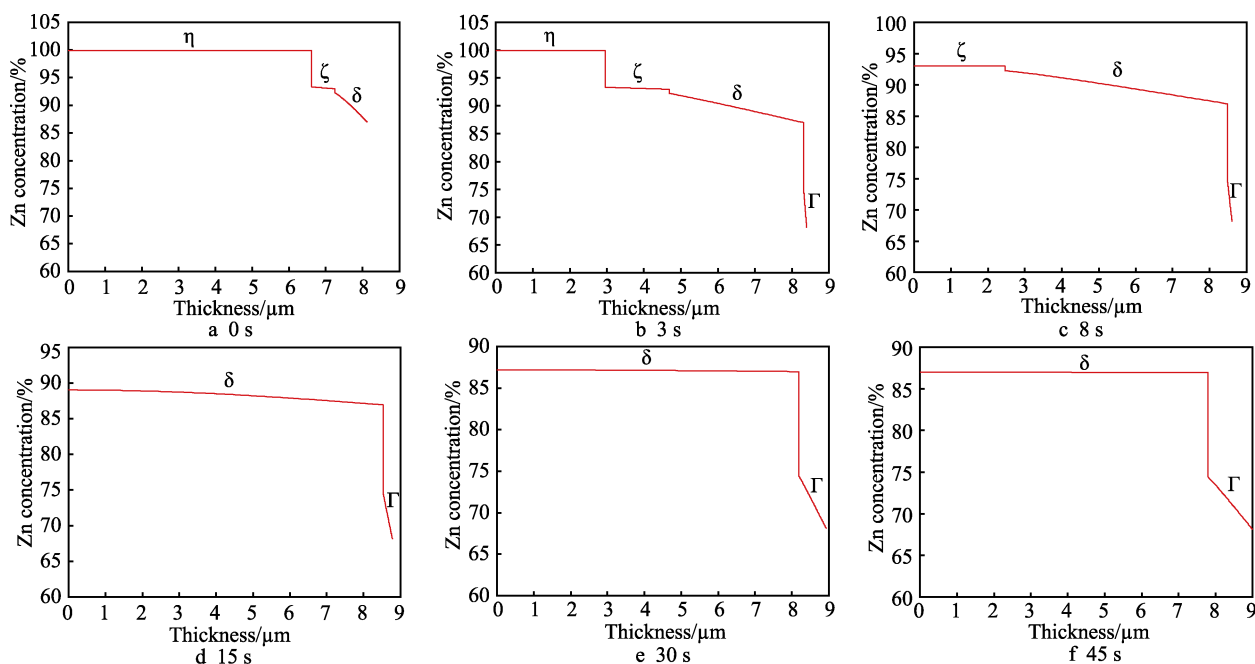


图 6 510 °C 保温不同时间的物相沿镀层截面分布

Fig.6 GA coating phase distribution along the cross-section at 510 °C for different time

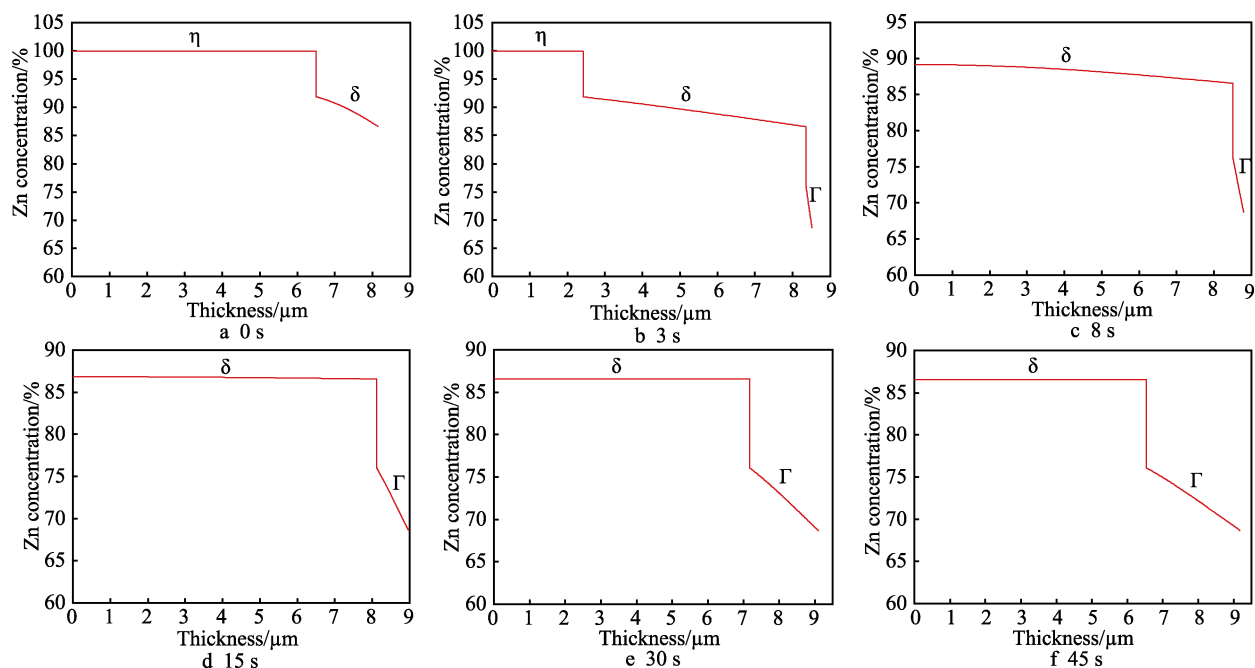


图 7 540 °C 保温不同时间的物相沿镀层截面分布

Fig.7 GA coating phase distribution along the cross-section at 540 °C for different time

## 4 结论

1) 模拟 Fe-Zn 相图不同相区温度镀层合金化过程, 模拟 510 °C 合金化温度物相转变为  $\eta \rightarrow \zeta \rightarrow \delta \rightarrow \Gamma$ , 540 °C 合金化温度物相转变为  $\eta \rightarrow \delta \rightarrow \Gamma$ , 模拟得到最佳镀层物相组成对应的合金化工艺: 510 °C 保温 9.7 s, 540 °C 保温 6.8 s。

2) 研究得出合金化过程镀层 Fe 含量变化规律: 在合金化前期 Fe 含量增加速率较快, 随合金化程度

提高, 物相扩散系数降低, 镀层 Fe 含量增加速率减慢。

## 参考文献:

- [1] SHIBLI S M A, MEENA B N, REMYA R. A Review on Recent Approaches in the Field of Hot Dip Zinc Galvanizing Process[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 262: 210-215.
- [2] CHAKRABORTY A, BHATTACHARJEE D, PAIS R, et

- al. Effect of Galvannealing Power on the Texture and Powdering Resistance of Industrially Produced Galvannealed Coating on Interstitial Free Steel[J]. *Scripta Materialia*, 2007, 57(8): 715-718.
- [3] 徐秀清, 王顺兴. 连续热镀锌工艺进展与展望[J]. *表面技术*, 2007, 36(1): 71-74.  
XU Xiu-qing, WANG Shun-xing. Development and Prospect of Continuous Hot-Dip Galvanized Process[J]. *Surface Technology*, 2007, 36(1): 71-74.
- [4] INUI H, OKAMOTO N L, YAMAGUCHI S. Crystal Structures and Mechanical Properties of Fe-Zn Intermetallic Compounds Formed in the Coating Layer of Galvannealed Steels[J]. *ISIJ International*, 2018, 58(9): 1550-1561.
- [5] YU Xue-bin, LI Mang-mang. Research on the Lack of Alloying in the Galvannealed Coating of Automotive Sheet Steel[J]. *Baosteel Technical Research*, 2008, 2(4): 17-20.
- [6] PARK H, JEONG Y J, LEE K, et al. Effect of Galvannealing Temperature on Coating Microstructure Evolution Correlated to Flaking Degradation on Galvannealed Interstitial-Free Steel[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 404: 126446.
- [7] Mataire J M, Drillet P, Pra J M, et al. Optimized Galvannealed Coatings Microstructure for Automotive Applications[C]// 3rd in Conf on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet. Chicago: Iron and Steel Society, 1995.
- [8] ZHONG W, NG H F, ICHIKAWA M. Effect of Coating Characteristics on Powdering Performance of Galvanneal Coatings[C]// The 4th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet. Makuhari: Iron and Steel Institute of Japan, 1998.
- [9] MASSALSKI T B. Binary alloy phase diagrams[M]. 2nd ed. Materials Park, Ohio: ASM International, 1990.
- [10] BELIN R, TILLARD M, MONCONDUIT L. Redetermination of the Iron-Zinc Phase FeZn<sub>13</sub>[J]. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, 2000, 56(3): 267-268.
- [11] HONG M H, SAKA H. Transmission Electron Microscopy of the Iron-Zinc  $\delta_1$  Intermetallic Phase[J]. *Scripta Materialia*, 1997, 36(12): 1423-1429.
- [12] KAINUMA R, ISHIDA K. Microstructural Evolution of Intermetallic Compound Layers Formed in Fe/Zn Binary Diffusion Couples[J]. *Tetsu-to-Hagane*, 2005, 91(3): 349-355.
- [13] KAINUMA R, ISHIDA K. Reactive Diffusion between Solid Fe and Liquid Zn at 723 K[J]. *ISIJ International*, 2007, 47(5): 740-744.
- [14] OKAMOTO N L, TANAKA K, YASUHARA A, et al. Structure Refinement of the  $\Delta 1p$  Phase in the Fe-Zn System by Single-Crystal X-Ray Diffraction Combined with Scanning Transmission Electron Microscopy[J]. *Acta Crystallographica Section B, Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 2014, 70(Pt 2): 275-282.
- [15] HAN K, OHNUMA I, OKUDA K, et al. Experimental Determination of Phase Diagram in the Zn-Fe Binary System[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 737: 490-504.
- [16] OKAMOTO N L, INOMOTO M, TAKEBAYASHI H, et al. Crystal Structure Refinement of the  $\Gamma$ - and  $\Gamma 1$ -Phase Compounds in the Fe-Zn System and Orientation Relationships among A-Fe,  $\Gamma$  and  $\Gamma 1$  Phases in the Coating Layer of Galvannealed Steel[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 732: 52-63.
- [17] KANAPA L, BOONYONGMANEERAT Y, SUPRADIST M. Finite Difference Kinetics Modeling for Galvanized Steels with Post Heat Treatments[J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 1025-1026: 723-730.
- [18] GAO Hai-yun, LI Xiao-bo, FENG Wen-ying, et al. Numerical Modeling of Zinc Diffusion during Sherardizing Process[J]. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2018, 39(2): 237-245.
- [19] VERMA A K, CHANDRA S, BANDYOPADHYAY N, et al. Optimization of Galvannealing Parameters through Numerical Modeling of Galvannealing Process[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2009, 40(5): 1153-1159.
- [20] KANAMARU T, NAKAYAMA M. Alloying Reaction Control in Production of Galvannealed Steel[J]. *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, 1995, 44(504): 150-156.
- [21] 苏旭平, 李智, 尹付成, 等. 热浸镀中硅反应性研究[J]. *金属学报*, 2008, 44(6): 718-722.  
SU Xu-ping, LI Zhi, YIN Fu-cheng, et al. A Study of the Silicon Reactivity in Galvanizing[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2008, 44(6): 718-722.
- [22] JORDAN C E, MARDER A R. Fe-Zn Phase Formation in Interstitial-Free Steels Hot-Dip Galvanized at 450°C: Part II 0.20wt% Al-Zn Baths[J]. *Journal of Materials Science*, 1997, 32(21): 5603-5610.
- [23] KOBAYASHI S. Effects of Si Solid Solution in Fe Substrate on the Alloying Reaction between Fe Substrate and Liquid Zn[J]. *Tetsu-to-Hagane*, 2017, 103(7): 429-433.
- [24] MIYATA M, FUSHIWAKI Y, SUZUKI Y, et al. Effect of Si/Mn Ratio on Galvannealing Behavior of Si-Added Steel[J]. *ISIJ International*, 2018, 58(9): 1600-1607.
- [25] HERTVELDT I, DE COOMAN B C, CLAESSENS S. Influence of Annealing Conditions on the Galvanizability and Galvannealing Properties of TiNb Interstitial-Free Steels, Strengthened with Phosphorous and Manganese[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2000, 31(4): 1225-1232.
- [26] MARDER A R. The Metallurgy of Zinc-Coated Steel[J]. *Progress in Materials Science*, 2000, 45(3): 191-271.