

碳对低碳搪瓷用钢密着性能的影响

张丽琴¹ 江海涛² 刘景佳¹ 吴剑胜¹ 孙武厅¹

(1. 湖南华菱涟源钢铁有限公司, 娄底 417009; 2. 北京科技大学工程技术研究院, 北京 100083)

摘 要 密着性能是衡量瓷釉和钢板之间结合强度的重要指标。基于采用不同 C 含量的低碳搪瓷用钢(ω : 0.020~0.050C, 0.004~0.039Si, 0.12~0.24Mn, 0.008~0.024P, 0.002~0.007S, 0.0026~0.051Al), 研究分析了搪烧前后碳化物在低碳搪瓷用钢内存在形态、分布、形貌特征的规律及碳含量对瓷釉密着性能的影响规律。研究结果表明, C 在低碳搪瓷用钢退火板中以游离渗碳体形式存在, 而在搪烧后以珠光体和晶界渗碳体形式存在。珠光体和渗碳体不易溶解于瓷釉中, 且渗碳体阻碍 Fe 与瓷釉发生化学反应, 使钢板和瓷釉之间结合强度降低。碳含量控制在 0.030% 以下时, 搪瓷钢密着性能较好, 满足使用要求。

关键词 低碳钢 搪瓷 密着性 渗碳体

Effect of Carbon on Adherence of Low-Carbon Enameled Steel

Zhang Liqin¹, Jiang Haitao², Liu Jingjia¹, Wu Jiansheng¹ and Sun Wuting¹
(1. Hunan Valin Lianyuan Iron & Steel Co Ltd, Loudi 417009; 2. Institute of Engineering Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083)

Abstract Adherence is a key indicator to characterize bonding strength between porcelain glaze and steel sheet. With different carbon content in the low-carbon enameled steel (ω : 0.020~0.050C, 0.004~0.039Si, 0.12~0.24Mn, 0.008~0.024P, 0.002~0.007S, 0.0026~0.051Al), the shape, distribution and morphological characteristics of carbide before and after enameling and the effect of carbon content on porcelain glaze adherence are investigated. Result shows that carbon exists in annealed cold-rolled steel as free cementite before enameling, but as pearlite and grain boundary cementite after enameling. Pearlite and cementite are not easily to dissolve in porcelain glaze, in addition, the cementite inhibits the chemical reaction between Fe and porcelain glaze, which lower the bonding strength between sheet and porcelain glaze. As the carbon content is controlled $\leq 0.030\%$, the enamel steel adherence is better to meet the requirements of use.

Material Index Low Carbon Steel, Enamel, Adherence, Cementite

搪瓷制品是由钢板与特种功能无机非金属材料经涂搪及高温烧成, 使钢板与特种功能无机涂层两者间产生牢固的化学键结合而形成的复合材料。它既具有钢板等基材的坚韧、抗冲击等特性, 又具有无机搪瓷层超强耐酸碱、耐久、耐磨、耐温、易洁、美观和无辐射等特点, 被广泛应用于轻工、家电、冶金、化工、建筑等行业^[1]。

搪瓷钢板不仅需具有良好的抗鳞爆、成形、焊接等性能, 还需具有优良的密着性能。密着性能是衡量瓷釉和钢板之间结合强度的重要指标。目前有关搪瓷用钢的研究主要集中在抗鳞爆性能上^[2-4], 而有关密着性研究较少。从钢板成分角度讲, 化学元素 Ti、Mn、Cu 对搪瓷密着影响的原因研究相对较深入^[5-8], 其他元素对搪瓷密着的影响原因尚缺乏深入分析研究。本文以低碳钢为基础, 着重分析搪瓷用钢搪烧前后 C 元素存在形式、分布及变化规律, 研究低碳钢中 C 元素对搪瓷钢密着性能的影响规律。

1 实验材料与方法

实验钢的化学成分如表 1 所示。将铸坯尺寸 (1 250 mm × 230 mm × 10 150 mm) 在 1 200 °C 保温 2 h, 终轧温度 900 °C, 卷取温度 680 °C, 热轧到 4.8 mm。热轧板酸洗后经五机架连轧机轧制, 采用 62.5% 的冷轧压下率轧到 1.8 mm。然后将冷轧板采用全氢罩式退火炉退火, 退火温度 680 °C, 退火时间 7 h。冷轧退火板再经前处理后进行涂搪, 涂搪采用单次搪单面, 烧成温度 850 °C, 烧搪时间 5 min。

用落球冲击法, 即将 100 g 钢球从 2 m 高处垂直冲击搪瓷板, 观察瓷釉层脱落情况。

2 实验结果

2.1 搪瓷钢的密着性

分别取 1#~9# 钢在相同涂搪工艺条件下进行搪瓷, 并开展落锤冲击实验。实验搪瓷钢板的瓷釉层脱落形貌如图 1 所示。根据 EN10209 标准搪瓷钢密

表 1 实验钢化学成分和落锤试验结果

Table 1 Chemical composition of test steels and drop test results

钢样号	化学成分/%						试验/级	落锤结果
	C	Si	Mn	P	S	Al		
1#	0.050	0.021	0.23	0.008	0.003	0.051	4	不合格
2#	0.050	0.039	0.18	0.024	0.002	0.037	4	不合格
3#	0.048	0.024	0.26	0.013	0.003	0.046	4	不合格
4#	0.043	0.026	0.14	0.024	0.004	0.029	3	不合格
5#	0.039	0.026	0.14	0.022	0.003	0.026	4	不合格
6#	0.039	0.014	0.12	0.022	0.004	0.027	3	不合格
7#	0.030	0.004	0.24	0.009	0.007	0.039	2	合格
8#	0.020	0.009	0.24	0.011	0.004	0.040	1	合格
9#	0.020	0.006	0.24	0.011	0.004	0.041	1	合格

着等级图谱判断:1#、2#、3#、5#钢的瓷釉层脱落级别为 4 级(不合格),4#、6#钢的瓷釉层脱落级别为 3 级(不合格),7#钢的瓷釉层脱落级别为 2 级(合格),8#、9#钢的瓷釉层脱落级别为 1 级(合格)。不合格钢板的瓷釉层呈块状不均匀的形貌脱落。

从表 1 钢板的成分可知,在此范围内钢板的搪瓷密着等级与 Si、Mn、P、Al、B 含量的高低没有明显的对应关系。而与 C 含量的对应关系比较明显,即

C 含量高的密着性较差,C 含量低的密着性较好。

2.2 金相分析

1#~9#钢退火板及搪瓷后钢板的组织构成及晶粒度如表 2 所示,典型的 1#、9#钢退火态及搪瓷后的组织形貌如图 2 所示。退火板组织都是由 F + Fe₃C (铁素体 + 游离渗碳体)构成,Fe₃C 呈颗粒状形态在晶内及晶界上分布。搪瓷后的钢板组织都是 F + P + Fe₃C (铁素体 + 珠光体 + 渗碳体),P 和片状 Fe₃C 主要分布在晶界上。搪瓷后钢板的晶粒较退火板有所长大;不同的是,1#~6#钢相对于 7#~9#钢,退火板中的游离 Fe₃C 和搪瓷板中的 P + 片状 Fe₃C 的数量明显偏多。

图 3 为 1#、9#钢与瓷釉结合面的金相组织,发现 1#、9#钢的瓷釉与基体之间的结合面都呈槽沟状,说明两种钢都发生了化学反应相互渗透,但 9#钢的槽沟数量要远多于 1#钢;其次,1#钢瓷釉与基体结合面位置存在较多的珠光体相,而 9#钢瓷釉与基体结合面上珠光体相的数量非常少。

2.3 扫描电镜分析

图 4 为 1#、9#钢与瓷釉结合面的扫描电镜(SEM)微观形貌。分析可知,1#钢较 9#钢相比,瓷釉与基体结合面位置存在大量珠光体相,且结合面的珠光体相大多凸向瓷釉一侧;对临近基体的瓷釉中块状物进行能谱分析,其成分测定结果为(%):0.04C,11.55O,8.63Si,51.8Fe,10.66Ni,12.8Cu,4.52Co,说明 Fe 和瓷釉之间在一定程度上发生了化学反应。

从图 5 中 1#、9#钢与瓷釉结合面的分析可知,两种成分搪瓷钢基体侧主要是 Fe、瓷釉侧主要是 Si 和 O。

3 结果分析与讨论

由上述结果分析可知,C 含量高的钢板搪瓷密着性不良,不满足搪瓷密着等级要求;C 含量低的钢板搪瓷密着性优异,满足搪瓷密着等级要求。其组织均为 F + Fe₃C,但是 C

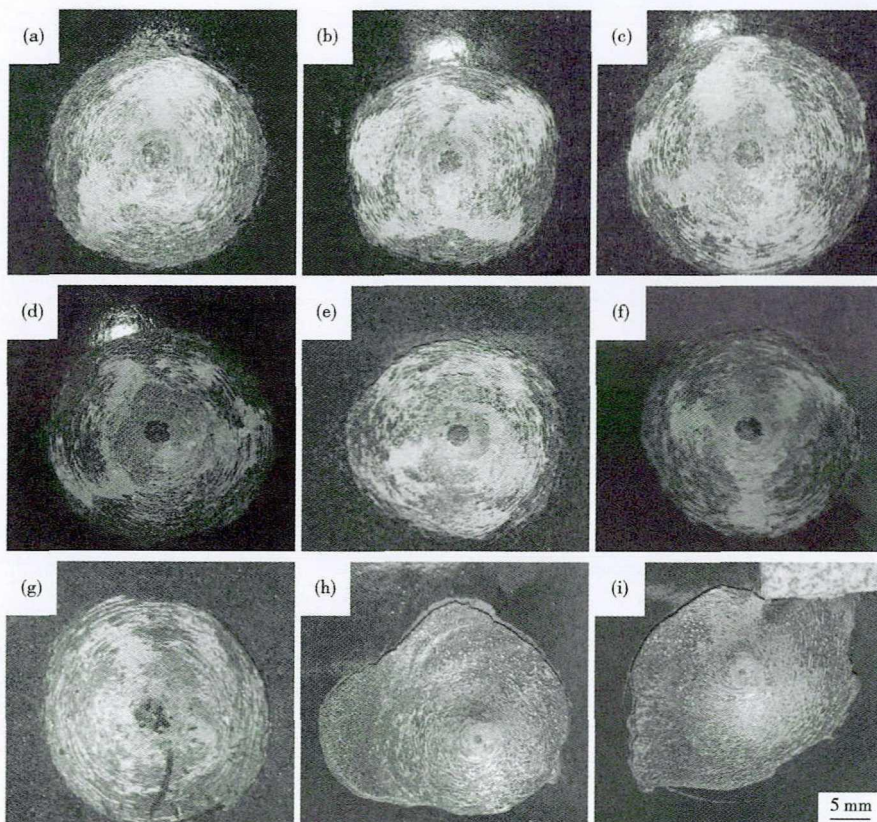


图 1 实验搪瓷钢板瓷釉层脱落形貌,C/%:(a)1#,0.050;(b)2#,0.050;(c)3#,0.048;(d)4#,0.043;(e)5#,0.039;(f)6#,0.039;(g)7#,0.030;(h)8#,0.020;(i)9#,0.020

Fig. 1 Morphology of test enameled sheet spalling porcelain glaze,C/%:(a)1#,0.050;(b)2#,0.050;(c)3#,0.048;(d)4#,0.043;(e)5#,0.039;(f)6#,0.039;(g)7#,0.030;(h)8#,0.020;(i)9#,0.020

表 2 实验搪瓷钢板组织
Table 2 Structure of test enameled sheet

钢样号	退火钢板		搪瓷钢板	
	显微组织	晶粒度	显微组织	晶粒度
1#	F + Fe ₃ C	8.5	F + P + Fe ₃ C	8.0
2#	F + Fe ₃ C	8.0	F + P + Fe ₃ C	7.5
3#	F + Fe ₃ C	8.5	F + P + Fe ₃ C	8.0
4#	F + Fe ₃ C	8.5	F + P + Fe ₃ C	8.0
5#	F + Fe ₃ C	8.0	F + P + Fe ₃ C	7.5
6#	F + Fe ₃ C	8.5	F + P + Fe ₃ C	8.0
7#	F + Fe ₃ C(少量)	8.5	F + P(少量) + Fe ₃ C(少量)	8.0
8#	F + Fe ₃ C(少量)	8.5	F + P(少量) + Fe ₃ C(少量)	8.0
9#	F + Fe ₃ C(少量)	8.0	F + P(少量) + Fe ₃ C(少量)	7.5

含量低的搪瓷钢中珠光体和 Fe₃C 的数量较少。钢板和瓷釉结合面上珠光体和 Fe₃C 的分布亦是如此。钢板和瓷釉结合面上的多数珠光体都向着瓷釉一侧凸起,说明搪烧过程中 Fe₃C 相不会与瓷釉发生化学反应,只有铁素体与瓷釉发生化学反应。也因此导致珠光体含量多的钢板与瓷釉的结合面上槽沟的数量明显减少。

对于搪瓷钢的密着机理,一般认为主要有三种^[9-14]:(1)机械锚合力。即瓷釉中覆盖在 Fe 的表面的 X(X = Co、Ni 或 Cu 等)

与附近的 Fe 发生反应并形成凸凹界面,从而提高钢板与瓷釉间的密着性;(2)化学键力。即在搪烧过程中,钢板与瓷釉界面先形成 FeO,然后 FeO 与熔融状态瓷釉中的 SiO₂ 反应。生成的 Fe₂SiO₄ 分别存在于界面的瓷釉一侧和钢板基体一侧,铁硅酸盐中的 Fe-O-Si 化学键增加了钢板与瓷釉的结合力,从而有利于保证良好的密着性能;(3)范德华力。与化学键力相比,钢板与瓷釉之间界面的范德华力小 100 倍左右,因此搪瓷制品的密着性能主要取决于瓷釉与钢板之间的机械锚合力和化学键力。根据以上研究发现,由于渗碳体对 Fe 和瓷釉之间化学反应的阻碍作用,导致 C 含量高的钢板比 C 含量低的钢板,钢板与瓷釉结合面上的槽沟数量显著偏少。相应地,钢中渗碳体的存在,也不易在瓷釉界面形成 FeO,并与 SiO₂ 反应生成 Fe₂SiO₄。最终 C 含量高的钢板与 C 含量低的钢板相比,机械锚合力和化学键力均会显著降低。

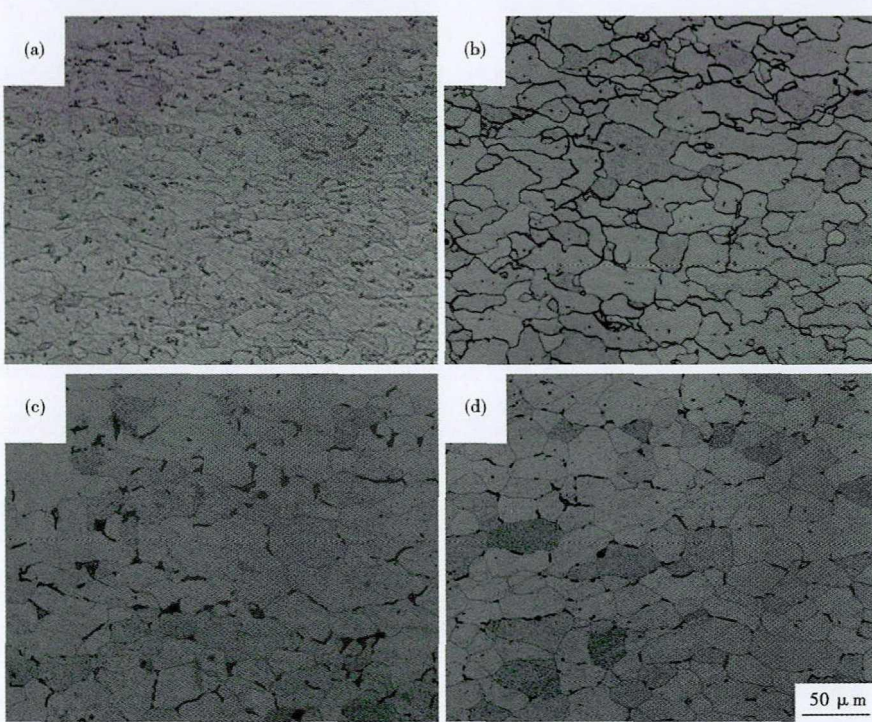


图 2 实验搪瓷钢板组织形貌:(a)1#钢,0.050% C,退火板;(b)9#钢,0.020% C,退火板;(c)1#钢,0.050% C,搪瓷板;(d)9#钢,0.020% C,搪瓷板

Fig.2 Microstructure morphology in test enameled sheet:(a) 1#,0.050% C,annealing sheet;(b) 9#,0.020% C,annealing sheet;(c) 1#,0.050% C,enameled sheet;(d) 9#,0.020% C,enameled sheet

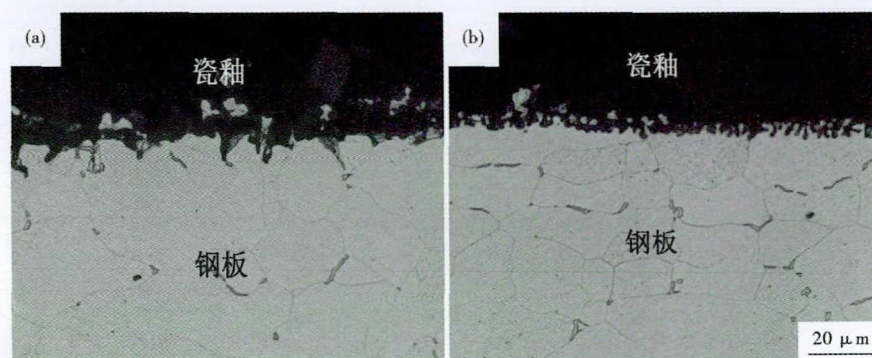


图 3 实验搪瓷钢板结合面组织形貌:(a)1#钢,0.050% C,搪瓷板;(b)9#钢,0.020% C,搪瓷板

Fig.3 Microstructure morphology of bonding layer of test enameled sheet:(a) 1#,0.050% C,enameled sheet;(b) 9#,0.020% C,enameled sheet

4 结论

(1)低碳搪瓷钢板 C 含量越高,搪瓷后瓷釉与钢板之间的密着性越差。反之,C 含量

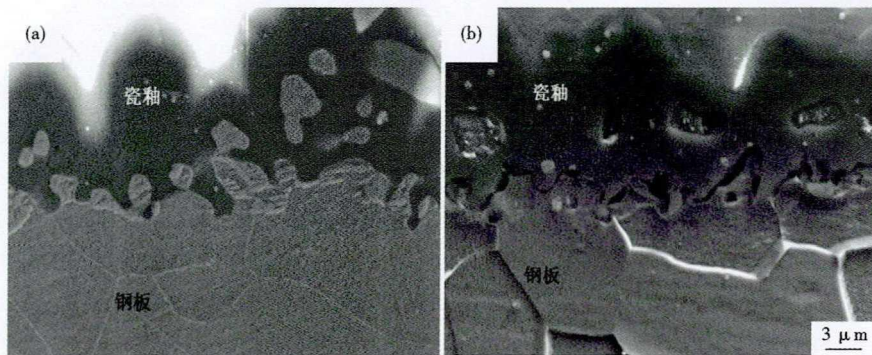


图4 实验搪瓷钢板结合面 SEM 分析:(a) 1# 钢,0.050% C,搪瓷板;(b) 9# 钢,0.020% C,搪瓷板

Fig. 4 SEM analysis of bonding layer of test enameled sheet: (a) 1#, 0.050% C, enameled sheet; (b) 9#, 0.020% C, enameled sheet

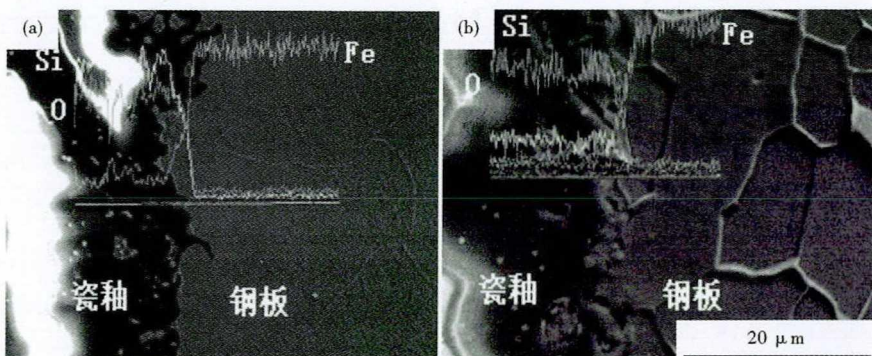


图5 实验搪瓷钢板结合面能谱分析:(a) 1# 钢,0.050% C,搪瓷板;(b) 9# 钢,0.020% C,搪瓷板

Fig. 5 Energy spectrum analysis of bonding layer of test enameled sheet: (a) 1#, 0.050% C, enameled sheet; (b) 9#, 0.020% C, enameled sheet

越低,搪瓷后瓷釉与钢板之间的密着性越好,当碳含量低于0.035%时,搪瓷后钢板密着性较好。

(2)低碳搪瓷用钢搪烧前的退火板组织为铁素体+游离渗碳体,搪烧后晶粒尺寸会有一定程度长大,而游离渗碳体消失,取而代之的是珠光体组织和沿晶界片状 Fe_3C 。

(3)C含量对搪瓷密着性的影响,其主要原因是C含量的多少直接影响搪烧前后珠光体或渗碳体的数量。搪烧过程中渗碳体不仅难溶于瓷釉层,而且阻碍了Fe与瓷釉层的化学反应,对钢板和瓷釉间的机械锚合力和化学键力都产生不利影响。

参考文献

- [1]孙全社.宝钢搪瓷用钢的开发与应用[J].上海金属,2005(6):47-50.
[2]徐春,李晓杰.钛对冷轧超低碳搪瓷钢鳞爆性的影响[J].热处理,2011(3):16-21.

- [3]孙全社,金蕾,张庆安,等.冷轧搪瓷钢板的抗鳞爆性能的研究[J].钢铁,2000,35(4):44-46.
[4]王晓南,杜林秀,张驰,等.DC01EK冷轧搪瓷用钢开发及其抗鳞爆性能[J].钢铁研究学报,2011(8):49-53.
[5]王晓南,杜林秀,董福涛,等.Ti对DC01EK冷轧搪瓷用钢组织性能的影响[J].轧钢,2011(5):1-3.
[6]Yasuhide Ishiguro, Reiko Sugihara and Kenji Tahara, et al. Adhesion of Enamel Layer After Repeated Firings in Ti-Stabilized IF Steel Sheet for Porcelain Enamel use and its Mechanism [J]. ISIJ International, 2004, 44 (10): 1767-1773.
[7]Arthur MCK. Greaves-Walker, King R. M. Mechanics of Enamel Adherence, IV-VII [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1932, 15 (9): 476-480.
[8]张晨,张庆安.搪瓷制品密着性能的影响因素[J].安徽工业大学学报:自然科学版,2017(4):342-349.
[9]Simon Striepe, Hansjörg Bornhöft and Joachim Deubener, et al. Microalloy Precipitation at the Glass-Steel Interface Enabling Adherence of Porcelain Enamel [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2016, 13 (1):191-199.
[10]Samiee Leila, Sarpooolaky Hossein, Mirhabibi Alireza. Microstructure and Adherence of Cobalt Containing and Cobalt Free Enamels to Low Carbon Steel [J]. Materials Science and Engineering: A, 2007, 458 (1): 88-95.
[11]Shieu F. S, Lin K. C, Wong J. C. Microstructure and Adherence of Porcelain Enamel to Low Carbon Steel [J]. Ceramics International, 1999, 25 (1):27-34.

- [12]Bodaghi Masoud, Davarpanah Amin. The Influence of Cobalt on the Microstructure and Adherence Characteristics of Enamel on Steel Sheet [J]. Processing and Application of Ceramics, 2011, 5 (4): 215-222.
[13]Tang F J, Cheng X M, Chen G D, et al. Electrochemical Behavior of Enamel-Coated Carbon Steel in Simulated Concrete Pore Water Solution with Various Chloride Concentrations [J]. Electrochimica Acta, 2013, 92 (1): 36-46.
[14]King B W, Trip H P, Duckworth W H. Nature of Adherence of Porcelain Enamels to Metals [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1959, 42 (11): 504-525.

张丽琴(1983-),女,硕士(2009年武汉科技大学),工程师,2006年武汉科技大学(本科)毕业,冷轧产品性能及夹杂物研究。E-mail:okzhq@163.com

收稿日期:2019-09-20